

UNIVERSITÉ DE PARIS — FACULTÉ DES SCIENCES

SÉRIE A, N° 304

N° D'ORDRE : 328

THÈSES

PRÉSENTÉES

À LA FACULTÉ DES SCIENCES

DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ

(MENTION : SCIENCES)

PAR

ROGER WELLARD

INGÉNIEUR DIPLÔMÉ DE L'ÉCOLE DE CHIMIE DE BORDEAUX

1^{re} THÈSE : Influence du préchauffage sur l'oxydation et
l'inflammation des hydrocarbures.

2^e THÈSE : Propositions données par la Faculté.

Soutenues le 12 AVRIL 1935 1935 devant la Commission d'examen :

MM. P. PASCAL..... *Président;*

E. DARMOIS..... } *Examineurs.*
L. HACKSPILL... }



PARIS

IMPRIMERIE NATIONALE

1935

THÈSES

PRÉSENTÉES

À LA FACULTÉ DES SCIENCES

DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ

(MENTION : SCIENCES)

PAR

ROGER WELLARD

INGÉNIEUR DIPLÔMÉ DE L'ÉCOLE DE CHIMIE DE BORDEAUX

1^{re} THÈSE : Influence du préchauffage sur l'oxydation et
l'inflammation des hydrocarbures.

2^e THÈSE : Propositions données par la Faculté.

Soutenues le 1935 devant la Commission d'examen :

MM. P. PASCAL *Président;*

E. DARMOIS
L. HACKSPILL } *Examineurs.*

PARIS

IMPRIMERIE NATIONALE

1935

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS.

MM.

Doyen honoraire..... M. MOLLIARD.

Doyen..... C. MAURAIN, *Professeur*, Physique du globe.

Professeurs honoraires.....
 H. LE CHATELIER, H. LEBESGUE, A. FERNBACH,
 A. LEDUC, ÉMILE PICARD, RÉMY PERRIER,
 LÉON BRILLOUIN, GOURSAT, WALLERANT, GUILLET,
 PECHARD, FREUNDLER, AUGER, BLAISE, DANGEARD,
 JANET, LESPIEAU, MARCHIS, MOUTON.

Professeurs.

G. BERTRAND.....T Chimie biologique.
 M. CAULLERYT Zoologie. (Évolution des êtres organisés.)
 G. URBAIN.....T Chimie générale.
 ÉMILE BOREL.....T Calcul des probabilités et physique mathémat.
 JEAN PERRIN.....T Chimie physique.
 H. ABRAHAM.....T Physique.
 E. CARTAN.....T Géométrie supérieure.
 M. MOLLIARD.....T Physiologie végétale.
 L. LAPICQUE.....T Physiologie générale.
 E. VESSIOT.....T Mécanique analytique et mécanique céleste.
 A. COTTON.....T Recherches physiques.
 J. DRACH.....T Analyse supérieure et algèbre supérieure.
 CHARLES FABRY...T Enseignement de physique.
 CHARLES PÉREZ...T Zoologie.
 LÉON BERTRAND..T Géologie structurale et géologie appliquée.
 P. PORTIER.....T Physiologie comparée.
 E. RABAUD.....T Biologie expérimentale.
 M. GUICHARD..... Chimie minérale.
 PAUL MONTEL....T Théorie des fonctions et théorie des transformations.
 P. WINTREBERT..T Anatomie et histologie comparées.
 L. BLARINGHEM..T Botanique.
 O. DUBOSQ.....T Biologie maritime.
 G. JULIA.....T Application de l'analyse à la géométrie.
 G. MAUGUIN.....T Minéralogie.
 A. MICHEL-LEVY... Pétrographie.
 H. BENARD.....T Mécanique expérimentale des fluides.
 A. DENJOY.....T Calcul différentiel et calcul intégral.
 L. LUTAUD.....T Géographie physique et géologie dynamique.
 EUGÈNE BLOCH...T Physique théorique et physique céleste.
 G. BRUHAT..... Physique.
 E. DARMOIS..... Physique.
 A. DEBIERNE.....T Physique générale et radioactivité.

A. DUFOUR.....T Physique (P. C. B.).
 L. DUNOYER..... Optique appliquée.
 A. GUILLIERMOND T Botanique (P. C. B.).
 M. JAVILLIER..... Chimie biologique.
 L. JOLEAUD..... Paléontologie.
 ROBERT-LÉVY.... Zoologie.
 F. PICARD.....T Zoologie. (Évolution des êtres organisés.)
 HENRI VILLAT...T Mécanique des fluides et applications.
 CH. JACOB.....T Géologie.
 P. PASCAL.....T Chimie minérale.
 M. FRÉCHET.....T Calcul des probabilités et physique mathématique.
 E. ESCLANGON...T Astronomie.
 M^{me} RAMART-LUCAS...T Chimie organique.
 H. BUGHIN.....T Mécanique physique et expérimentale.
 FOCH.....T Mécanique expérimentale des fluides.
 PAUTHENIER..... Physique (P. C. N.).
 DE BROGLIE.....T Théories physiques.
 CHRETIEN..... Optique appliquée.
 P. JOB..... Chimie générale.
 LABROUSTE..... Physique du globe.
 PRENANT..... Zoologie.
 VILLEY.....T Mécanique physique et expérimentale.
 BOHN.....T Zoologie (P. C. B.).
 COMBES..... Botanique.
 GARNIER..... Calcul différentiel.
 PÈRES.....T Mécanique des fluides.
 HACKSPILL..... Chimie (P. C. B.).
 LAUGIER..... Physiologie générale.
 TOUSSAINT..... Technique aéronautique.
 M. CURIE..... Physique (P. C. B.).
 G. RABAUD.....T Hautes températures.
 CHAZY.....T Mécanique rationnelle.
 GAULT..... Chimie (P. C. B.).
 CROZE..... Physique.
 DUPONT.....T Théories chimiques.
 LANQUINE..... Géologie.
 VALIRON..... Mathématiques.

Secrétaire..... A. PACAUD.

Secrétaire honoraire..... D. TOMBECK.



CONFIDENCE DE PRÉCAUTION

DE LA VIEillesse

ET DE LA MORT

PAR M. DE LA VIEillesse

PAR M. DE LA MORT

INTRODUCTION

À MES PARENTS



Digitized by the Internet Archive
in 2026

INFLUENCE DU PRÉCHAUFFAGE SUR L'OXYDATION

ET L'INFLAMMATION DES HYDROCARBURES,

PAR M. ROGER WELLARD,

Ingénieur diplômé de l'École de Chimie de Bordeaux.

Introduction.

L'oxydation directe des hydrocarbures par l'air a été l'objet, depuis quelques années, d'un nombre important de recherches expérimentales. Ces études ont d'ailleurs été motivées, pour la plupart, par l'intérêt que présente la connaissance des réactions qui se manifestent dans les moteurs à explosion, avant l'inflammation du mélange détonant. On sait, en effet, que le rendement thermique de ces moteurs augmente très rapidement avec le taux de compression, mais que, d'autre part, les constructeurs ont été arrêtés dans la voie d'augmentation de ce taux par l'apparition du phénomène du « choc » auquel on s'accorde très généralement aujourd'hui à donner comme origine une modification chimique du mélange gazeux combustible.

C'est cette modification ou réaction chimique entre l'air et les vapeurs d'hydrocarbures que les chercheurs se sont efforcés d'étudier en examinant de près les phénomènes qui précèdent, provoquent ou accompagnent l'oxydation et la combustion des hydrocarbures.

Sans se soucier, d'ailleurs, plus particulièrement, des hydrocarbures ou pétroles utilisés normalement comme combustibles, Bone et ses collaborateurs (1) [Drugman, Wheeler, Stocking, Andrews] ont poursuivi, dès 1902, l'étude de l'oxydation des carbures forméniques les plus simples : méthane, éthane, propane et butane. C'est pour interpréter les résultats obtenus dans cette étude que ces savants ont imaginé la *théorie de l'hydroxylation* sur laquelle nous reviendrons au cours de notre travail en la confrontant avec la théorie plus récente de la *peroxydation* énoncée par Moureu (2) et Callendar (3).

La recherche des produits d'oxydation intermédiaires a été effectuée par Berl, Heize et Winnacker (4) qui ont analysé les acides et aldéhydes formés (formique et acétique) les gaz de combustion (CO et CO^2) et ont pu révéler la présence d'acroléine dans ces produits d'oxydation.

Pope, Dykstra et Edgar (5) ont étudié particulièrement l'oxydation de l'octane normal dans une gamme étendue de températures.

Dumanois et Mondain-Monval (6), puis Mondain-Monval et Quanquin (7) ont effectué d'importants travaux sur l'oxydation directe des hydrocarbures saturés par l'air, et ont éclairci le mécanisme du phénomène du choc. Des expériences variées et l'analyse des produits de réaction ont donné à ces auteurs les résultats suivants : l'oxydation des hydrocarbures saturés détermine la formation de peroxydes organiques très actifs que l'on peut recueillir dans les produits d'oxydation, sous certaines conditions, et que leurs propriétés caractéristiques permettent de ranger dans la catégorie des peroxydes alcoyliques. La propriété qu'ils ont de se décomposer violemment en dégageant une grande quantité de chaleur a amené les auteurs à conclure que c'est à leur décomposition explosive qu'il faut attribuer l'inflammation des mélanges carburés.

Prettre (8) a effectué des mesures précises de températures de combustion et a étudié les deux inflammations (à basse et haute température) que sont susceptibles de subir un certain nombre d'hydrocarbures.

Enfin, tout récemment, ont été publiés d'intéressants travaux de M¹¹^e Estradère (9) sur l'oxydation des carbures d'hydrogène. Ces expériences portent principalement sur l'analyse des produits d'oxydation et les résultats obtenus sont en accord avec les recherches antérieures que nous venons d'énumérer. Pour tous les corps étudiés, sauf le benzène, à savoir : cyclohexane, cyclohexène, cyclohexadiène, hexane, hexène, heptane, heptène, heptine, méthylcyclohexane, isooctane, l'auteur constate la formation de peroxydes, dans une zone de température dont l'étendue varie avec le type de carbure auquel on s'adresse. M¹¹^e Estradère fait, en outre, un exposé théorique et historique très développé qui renferme tout ce que l'on connaît sur l'état actuel de la question.

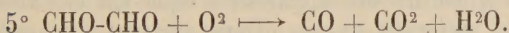
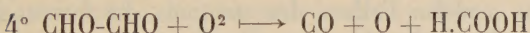
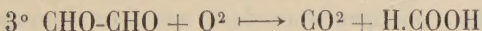
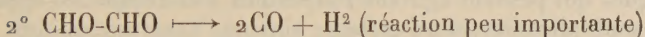
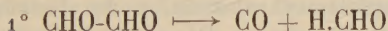
Nous reviendrons par la suite sur ces différents résultats.

Les carbures non saturés ont été l'objet de moins de recherches.

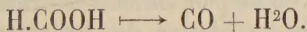
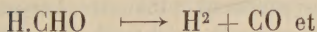
Lewis (10), outre de nombreux travaux sur différents hydrocarbures saturés, a approfondi particulièrement l'oxydation de l'amyène. Dans le chapitre que nous avons consacré à ce carbure, nous exposerons les résultats de cet auteur dont les observations se rapprochent des nôtres.

Les travaux de Delépine (11) ont porté sur l'inflammation par étincelle de mélanges acétylène-air, dans la proportion 30-70. D'après ce savant, la combustion serait due à la décomposition de l'acétylène qui, outre du carbone, donne de l'hydrogène formant un mélange combustible avec l'air. La combustion de ce mélange enflammerait le reste du gaz.

Plus récemment, Kistiakowski et Lenher (12) ont poursuivi, dans un appareil à circulation, l'étude de l'oxydation de l'acétylène au point de vue chimique et ont analysé d'une façon détaillée les produits et la marche des réactions. A côté des produits gazeux, leurs analyses révèlent la formation de glyoxal ($C^2H^2O^2$), de formaldéhyde et d'acide formique. Il est probable que l'apparition du glyoxal précède celle de la formaldéhyde et de l'acide formique. Voici la suite de réactions que ces auteurs supposent :



Aux hautes températures, on pourrait avoir :



En résumé, ces auteurs pensent que l'oxydation suit le stade : glyoxal-formaldéhyde-acide formique. Les produits gazeux sont principalement l'oxyde de carbone, le gaz carbonique et une petite quantité d'hydrogène.

Les auteurs ont effectué une série d'analyses des produits condensables et gazeux formés, soit en fonction de la température de réaction, soit en fonction du temps de contact, soit encore en fonction de la concentration acétylène-oxygène. Nous reproduisons

ici ces derniers résultats qui donnent une idée des quantités de produits formés.

TEMPÉRA- TURE.	VOLUMES DES GAZ RÉAGISSANTS.			PRODUITS FORMÉS (EN VOLUME).			
° C.	C ² H ² .	O ² .	N ² .	CO.	CO ² .	H ² .	H.COOH + H.CHO.
278.....	13,35	4,45	"	1,34	0,233	0,14	1,100
279.....	13,35	4,45	"	1,16	0,244	0,13	1,170
277.....	4,45	13,35	"	0,12	0,042	0,02	0,095
278.....	4,45	13,35	"	0,07	0,030	0,02	0,0157
296.....	4,45	13,35	"	0,39	0,138	0,04	0,433
296.....	4,45	2,67	1,068	0,60	0,112	0,03	0,485
		air.					

Les résultats ci-dessus correspondent à un temps de contact de 200 secondes. La quantité 13,35 équivaut à 75 p. 100 en volume, et 4,45 égale 25 p. 100 en volume.

Par la suite, les expériences de Spence et Kistiakowski (43) ont confirmé ces résultats.

Les différentes recherches que nous venons de résumer succinctement sont effectuées au point de vue chimique proprement dit et font à peu près complètement abstraction des facteurs physiques qui peuvent agir sur l'oxydation. Des résultats d'apparence contradictoires entre certains auteurs, nous ont conduit à penser qu'une influence indépendante de la réaction chimique elle-même, devait modifier l'allure des réactions. Le facteur le plus variable avec la nature des appareils d'essai est la vitesse d'échauffement des mélanges gazeux. Dans certains appareils, les gaz sont portés presque instantanément à leur température de combustion, dans d'autres, ils séjournent plusieurs heures. Dans des conditions aussi différentes, on ne peut obtenir des réactions identiques. Dans leur étude de l'oxydation des hydrocarbures saturés, Mondain-Monval et Quanquin (7) avaient déjà pressenti cette influence, en remarquant la diversité des résultats obtenus avec l'appareil à circulation et l'appareil pour les essais sous pression.

Au cours d'essais préliminaires pour la mise au point de nos appareils, nous avons été frappé par l'importante action qu'exerce la vitesse de chauffe sur l'oxydation de l'acétylène. De la valeur de ce facteur dépend la possibilité d'inflammation spontanée des

mélanges air-acétylène. Au-dessous d'une certaine vitesse de chauffe, il n'y a plus d'inflammation spontanée, quelle que soit la concentration du mélange.

L'oxydation des hydrocarbures saturés ou non saturés ayant été effectuée par de nombreux auteurs, d'une façon approfondie, au point de vue chimique, comme nous venons de l'exposer, nous avons négligé délibérément ce côté de la question pour nous attacher exclusivement à l'étude du facteur « vitesse de chauffe ». Nous nous sommes contentés, au cours de ce travail, de faire quelques analyses sommaires des produits d'oxydation, et quelques réactions caractéristiques, à seule fin d'avoir un point de contact avec les travaux précédents.

Nous avons donc étudié l'influence de la vitesse de chauffe sur l'oxydation et l'inflammation spontanée de divers hydrocarbures. C'est là l'objet de la première partie de notre travail.

Les substances étudiées sont d'abord deux hydrocarbures non saturés : l'acétylène et l'amylène, puis un certain nombre de combustibles tels que : l'hexane, le cyclohexane, l'essence de pétrole et l'alcool éthylique.

Nous avons utilisé principalement trois appareils : le premier, à volume constant, pour l'étude de l'oxydation aux faibles pressions, le second pour les essais sous pression (2 à 15 kilogr.) et enfin, un appareil à courant gazeux.

Nous exposons d'abord la marche des expériences et les résultats obtenus pour chaque carbure. Nous les réunissons ensuite dans un même chapitre pour les interpréter.

La deuxième partie de notre travail comporte l'étude de l'action de la température de préchauffage sur la poussée explosive de mélanges air-combustible, sous pression. Cette étude nous a été inspirée par les hypothèses de différents auteurs, en particulier Mondain-Monval et Quanquin, qui pensent que le phénomène du choc, dans les moteurs à explosion, est le résultat d'une augmentation considérable de la vitesse de combustion du mélange, augmentation provoquée par la formation de l'onde explosive.

De nombreuses expériences ont été exécutées sur la vitesse de propagation de la flamme, d'abord par Berthelot et Vieille (13), Mallard et Le Chatelier (14), par des méthodes chronoélectriques et enregistrement photographique, puis par Dixon (15) et par Pease (16). La vitesse de propagation de l'onde explosive, mesurée par différents auteurs (Dixon [15], Laffitte [17], Egerton et

Gates [18]) est de l'ordre de 2.000 à 3.000 mètres à la seconde, alors que la vitesse de combustion normale est de quelques dizaines de mètres à la seconde d'après les essais sous pression d'Egerton et Gates (19). Toutes ces mesures ont été effectuées avec différents mélanges air-gaz, soit sous pression, soit à la pression atmosphérique, mais toujours à la température ordinaire, c'est-à-dire loin des conditions réalisées dans un moteur à explosion. D'autre part, Withrow et Boyd (20), poursuivant l'étude photographique de la flamme dans les moteurs à essence, constatent que, quand il n'y a pas choc, la flamme a une vitesse constante.

Des travaux importants sur la mesure des vitesses de propagation de la flamme, dans des conditions aussi voisines que possible de celles qui se trouvent réalisées dans les moteurs à explosion, ont été effectués par Duchêne (21). Cet auteur, reprenant en la perfectionnant une méthode déjà utilisée par Dixon (22), comprime brusquement un mélange gazeux d'air et d'essence, par enfoncement d'un piston dans un cylindre d'acier chauffé électriquement. L'inflammation est provoquée par une bougie d'allumage, au moment jugé convenable par l'expérimentateur. Un regard ménagé sur les parois du cylindre permet l'enregistrement cinématographique du déplacement de la flamme.

L'auteur constate que la vitesse moyenne, double, quand la température initiale passe de 15° à 60° . Quand celle-ci s'élève encore, il y a d'abord propagation normale, de la flamme, puis apparition de l'onde explosive, en fin de combustion. Pour une température initiale de 160° , il se produit immédiatement l'onde explosive. A cette température d'ailleurs, il y a autoinflammation du mélange.

Les résultats que nous avons obtenus par une méthode très différente présentent un certain parallélisme et de nombreux points communs avec ceux de Duchêne. Les quelques différences qui se manifestent peuvent être aisément interprétées par les écarts de vitesses de préchauffage entre nos essais et les siens, vitesses qui influent considérablement sur la teneur en peroxydes du mélange gazeux. A ce point de vue, la méthode utilisée par Duchêne se placerait entre celle d'observation d'un moteur qui cogne par suite d'un échauffement anormal [Dumanois et Mondain-Monval (23)] et celle de nos propres mesures de poussée explosive effectuées à la bombe.

Nous avons voulu avoir, sinon des mesures exactes, du moins

une idée de la variation des vitesses de propagation de la flamme en fonction de la température et de la pression. Nous ne disposions pas du matériel nécessaire pour la mesure directe, par la méthode photographique, de la vitesse de la propagation de la flamme. Celle-ci serait d'ailleurs, vers 300° , et sous pression, très délicate et sujette à caution. Nous avons donc été amené à employer une méthode indirecte basée sur l'effet mécanique des poussées explosives (l'enfoncement d'une pointe dans un cylindre de plomb) qui peut nous fournir des valeurs comparables entre elles.

Ces expériences, outre qu'elles nous ont donné d'intéressants résultats sur la question du choc, ont également confirmé les hypothèses que nous avons formulées pour l'explication de l'influence de la vitesse de chauffe.

Ces recherches ont été poursuivies au laboratoire de chimie-physique de l'École supérieure de Chimie de Mulhouse, au cours des trois dernières années.

Il m'est particulièrement agréable d'exprimer ici ma vive reconnaissance à M. Paul Mondain-Monval, maître de conférences de l'Université, professeur de chimie-physique à notre école, pour l'intérêt qu'il n'a cessé de me témoigner et l'attention avec laquelle il a suivi mes travaux.

Je remercie particulièrement M. Battegay, directeur de l'École supérieure de Chimie, de son bienveillant accueil et de la large hospitalité qu'il a bien voulu m'accorder. Mes remerciements vont également à MM. les Professeurs de l'École de Mulhouse qui m'ont, en maintes circonstances, aidé de leurs précieux conseils et à mes anciens professeurs de l'École de Bordeaux auxquels je dois mon initiation chimique.

Je ne saurais oublier que c'est à la générosité et au concours matériel du Comité des Industries chimiques de France que je dois d'avoir pu poursuivre et mener à bien ces recherches, et j'exprime aux membres de ce Comité mes sentiments de très vive reconnaissance et de profonde gratitude. Mes remerciements s'adressent également à la Caisse nationale des Recherches pour la subvention qu'elle a bien voulu m'accorder et à la Direction de l'Office national des Combustibles liquides pour l'actif intérêt qu'elle a prêté à mes recherches.

J'exprime, enfin, ma profonde gratitude à MM. Pascal, Darmois et Hackspill, professeurs à la Faculté des Sciences de Paris, qui ont bien voulu me faire l'honneur d'examiner mes travaux.

PREMIÈRE PARTIE.

VITESSE DE CHAUFFE ET INFLAMMATION SPONTANÉE.

CHAPITRE I.

Oxydation de l'acétylène.

L'étude de l'oxydation de l'acétylène envisagée surtout au point de vue chimique a été effectuée par plusieurs auteurs sans que le mécanisme du processus de l'oxydation et la nature des produits intermédiaires obtenus soient encore complètement éclaircis.

Spence (24) étudie l'influence de la surface en contact avec l'hydrocarbure sur la vitesse de réaction. Kistiakowsky et Lenher (12) analysent les réactions qui se produisent au cours de la combustion de mélanges oxygène-acétylène. Bone et Andrew (25) se placent au même point de vue. Le premier est l'auteur de la théorie de l'hydroxylation dont nous parlerons par la suite.

Dans le paragraphe où nous interprétons nos résultats, nous les comparerons avec ceux de différents auteurs dont les observations se rapprochent davantage de notre sujet.

Nous avons entrepris l'étude de l'oxydation de mélanges air-acétylène, dans les trois conditions suivantes :

- 1° En partant de la pression atmosphérique ;
- 2° Sous pression ;
- 3° Dans un appareil à courant gazeux.

Nous ne consacrons pas un chapitre spécial aux instruments utilisés. Nous les décrirons dans le cours du texte, au moment de leur emploi.

Par la suite, les mêmes appareils et les mêmes méthodes ont été employés pour les autres hydrocarbures.

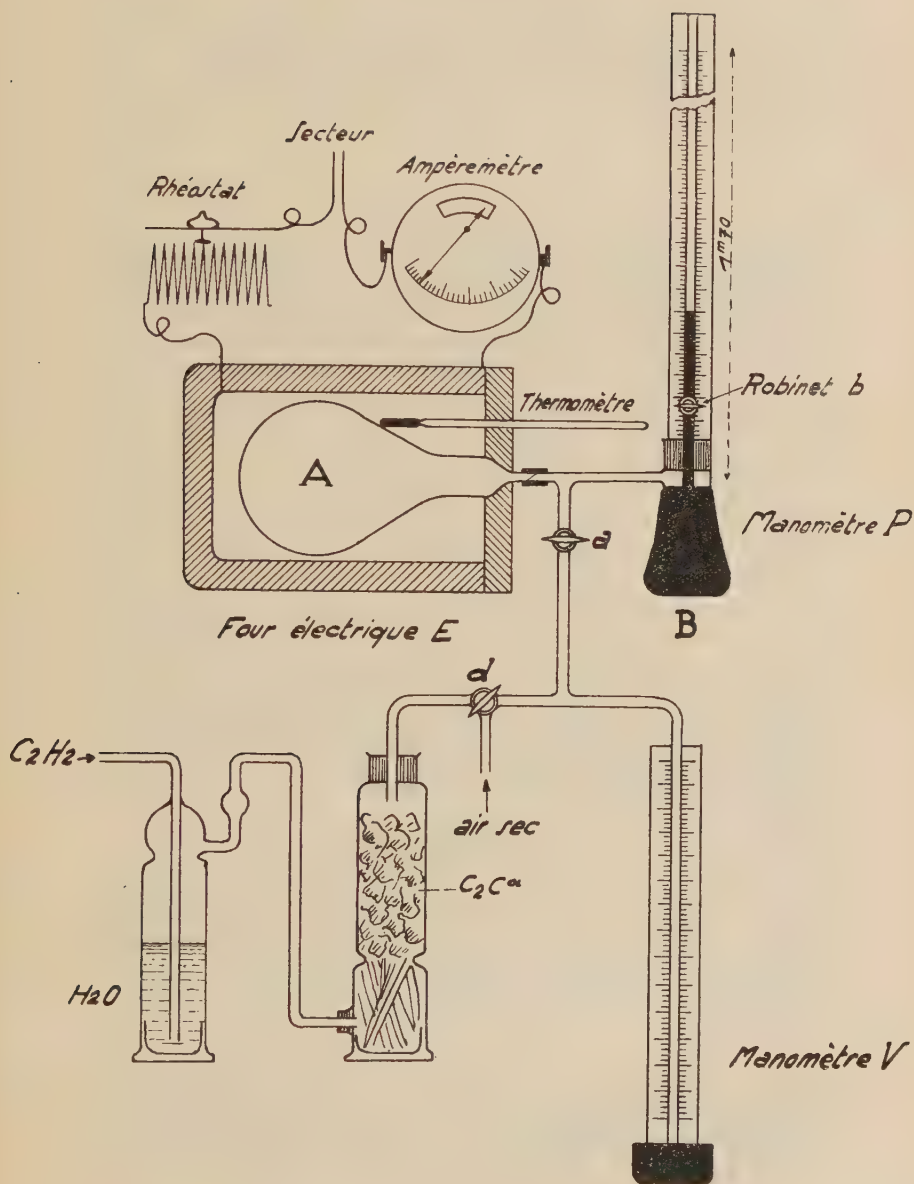


Fig. 1. — Schéma de l'appareil pour l'oxydation à partir de la pression atmosphérique

Oxydation à partir de la pression atmosphérique.

APPAREIL.

Ne pouvant utiliser un appareil à volume rigoureusement constant trop fragile pour supporter les explosions de l'acétylène, nous avons employé un appareil plus simple et plus robuste. Il est constitué (fig. 1) d'une ampoule A, de 250 centimètres cubes en verre d'Iéna, reliée à deux manomètres à mercure, l'un à pression P, l'autre à vide V, par un joint de fort caoutchouc jouant le rôle de soupape au moment des explosions et évitant ainsi, dans la plupart des cas, la destruction du ballon.

La section du flacon B, servant de réservoir à mercure, est assez grande. On peut donc considérer le volume total comme sensiblement constant pendant la durée d'une expérience (*).

L'ampoule A est placée dans un four électrique à résistance E, dont la vitesse de chauffe est réglée par un rhéostat. La température est indiquée par un thermomètre et un couple thermoélectrique placés contre l'ampoule. Afin de connaître le plus exactement possible la température du mélange gazeux, nous avons préalablement tracé une courbe de correction en observant simultanément deux thermomètres placés l'un à l'intérieur, l'autre à l'extérieur de l'ampoule chauffée (**).

En réalité, comme le fait remarquer Lewis (26) après Mason et Wheeler (27), les nombreuses méthodes de mesure des températures de combustion donnant des résultats différents, il est nécessaire d'envisager une « température d'ignition relative ». Les résultats, en effet, varient avec chaque appareil, selon la matière dont il est constitué, l'état de sa surface, son volume, son diamètre, et, même, selon les méthodes de chauffage employées.

(*) Nous avons effectué par la suite quelques expériences comparatives dans un appareil à volume constant en nous tenant en dehors des concentrations explosives. Les phénomènes observés et les courbes obtenues sont tout à fait semblables à celles de l'appareil employé au cours de notre travail. Pour la commodité, nous nommerons celui-ci dans notre texte, « appareil à volume constant » quoique cette dénomination ne soit pas absolument exacte.

(**) Les températures indiquées dans les cours du présent travail sont rectifiées.

L'acétylène utilisé est fourni par une bouteille d'acétylène dissout. On le purifie par barbotage dans l'eau pour éliminer l'acétone, et il est desséché ensuite sur une colonne à carbure de calcium. Schläpfer et Brunner (28) ont d'ailleurs constaté que les impuretés de l'acétylène du commerce n'ont pas d'influence sensible sur son oxydation.

Mode opératoire. — Le robinet *b* étant fermé, l'appareil est mis en communication par *d*, avec une trompe à vide. La pression est rétablie avec de l'acétylène pur, puis on vide et remplit à nouveau à plusieurs reprises. Ce rinçage élimine l'air contenu dans l'ampoule. Ensuite, l'air et l'acétylène sont introduits dans les proportions voulues que permettent de repérer les indications du manomètre à vide.

Après avoir fermé le robinet *a* et ouvert *b*, on commence le chauffage.

A la suite d'un certain nombre d'essais préliminaires, nous avons adopté trois modes de chauffage :

- 1° Chauffage lent : 10° par minute à 300°;
- 2° Chauffage moyen : 25° par minute à 300°;
- 3° Chauffage rapide : 40° par minute à 300°.

Comme on le verra, le facteur « vitesse d'échauffement » a une très grande importance.

Pour chaque mélange étudié, on trace une courbe en portant les températures en abscisses et les pressions en ordonnées.

POLYMÉRISATION.

Nous avons commencé par étudier dans cet appareil la polymérisation de l'acétylène pur.

On constate tout d'abord, lorsque la température s'élève, une augmentation de pression assez rapide et bien régulière. A 450°, on remarque un palier s'étendant sur une dizaine de degrés, puis la pression décroît lentement bien que le chauffage se poursuive (fig. 2).

Cette baisse de pression accuse la polymérisation de l'acétylène, celle-ci s'effectuant avec diminution du nombre des molécules, donc diminution de volume.

La température moyenne de polymérisation est d'environ 460-470°.

Après refroidissement de l'appareil, le manomètre à vide indique une dépression de 16 centimètres de mercure. Le ballon contient un liquide jaunâtre à odeur naphtalénique et benzénique. La durée totale de l'expérience est de une heure et demie.

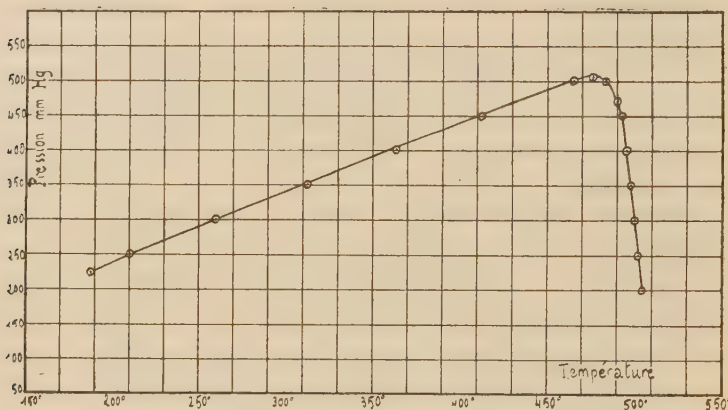


Fig. 2.

Ces faits sont d'accord avec ceux observés par Schlapfer et Brunner (28). Il résulte des travaux de ces auteurs que la polymérisation commence vers 300° et devient rapide à 450°. A 500°, il se produit une décomposition spontanée avec mise en liberté de carbone.

Rimarki et Konschak (29) signalent également une décomposition spontanée de l'acétylène pur, sur une surface de fer à 510°.

Nous n'avons pas poussé cette étude plus loin, car il nous suffisait de connaître l'allure de la courbe de polymérisation pour distinguer ce phénomène des baisses de pression dues à l'oxydation, au cours des expériences suivantes :

OXYDATION.

Ces essais d'oxydation ont été effectués pour une série de mélanges contenant, en volumes, de 5 à 95 p. 100 d'acétylène, et avec les trois modes de chauffage indiqués précédemment.

a. *Chauffage rapide.*

On obtient, pour une gamme très étendue de concentrations, de 15 à 85 p. 100 d'acétylène, une inflammation spontanée, accompagnée d'une explosion plus ou moins violente selon les proportions du mélange, à une température d'autant plus élevée que la teneur en air est plus considérable (290° pour 15 p. 100 d'air et 350° pour 95 p. 100).

L'explosion la plus violente a lieu pour des mélanges de 35 à 40 p. 100 d'acétylène. Étant donné que nous opérons avec de l'air, ces mélanges sont donc beaucoup plus riches en acétylène que le mélange théorique de combustion totale.

On sait d'autre part, que la vitesse de propagation de la flamme, dans des mélanges d'acétylène et d'air enflammés par une étincelle, est maxima pour des mélanges sensiblement plus riches que le mélange théorique. (Mallard et Le Châtelier [14]).

Un fait analogue a été constaté (30) au cours d'études sur les vitesses de propagation de la flamme dans les mélanges air-gaz d'éclairage, à savoir que : « la plus haute température de flamme est celle du mélange théorique, mais le mélange correspondant à la plus grande vitesse de propagation de la flamme est obtenue pour des mélanges encore plus riches en gaz ».

D'après les expériences que nous avons effectuées par la suite ceci s'expliquerait ainsi : le mélange plus riche en hydrocarbure donne, au cours du chauffage, une plus grande quantité de produits d'oxydation, ceux-ci prennent une part importante à l'inflammation spontanée en jouant, non seulement le rôle d'amorce donnant à l'inflammation l'allure d'une détonation, mais encore en contribuant par leur décomposition à l'élévation brusque de pression (*).

b. *Chauffage moyen.*

Dans ce cas, la zone d'inflammation spontanée est moins large qu'avec un chauffage rapide. Elle ne s'étend que de 35 à 70 p. 100 d'acétylène. En dehors de cette zone, on observe sur les courbes pression-température l'apparition d'une baisse de pression, suivie d'une remontée (fig. 3) accusant une diminution du nombre de

(*) Cette hypothèse a été confirmée par notre étude sur l'influence de la température de pré-chauffage, dans la deuxième partie de ce travail. Ces produits d'oxydation augmenteraient considérablement la vitesse de combustion du mélange.

molécules, à des températures (320° en moyenne) de beaucoup inférieures à celle (470°) où se produit la chute de pression due à la polymérisation. Cette baisse a donc lieu à une température où se produit l'inflammation spontanée lorsque la vitesse de chauffe et la concentration du mélange s'y prêtent.

Ce rapport se voit nettement sur le graphique (fig. 4) où sont tracées les courbes données par deux mélanges gazeux identiques soumis, l'un à un chauffage rapide, l'autre à un chauffage lent.

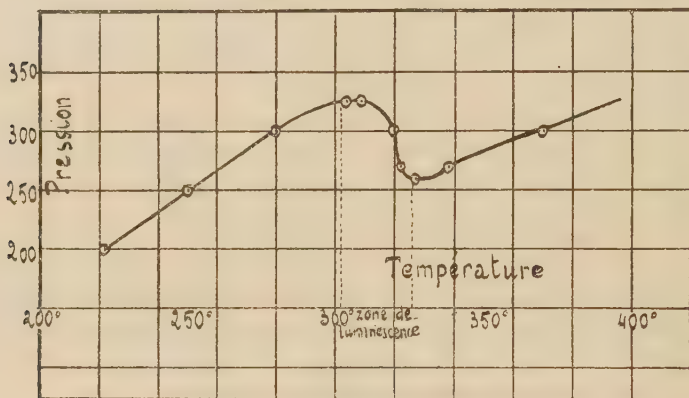


Fig. 3.

En détail, voici ce que nous observons :

Pour le mélange à 95 p. 100 d'acétylène, il n'apparaît pas de modifications dans l'allure de la courbe; il se produit seulement une polymérisation accélérée par rapport à celle de l'acétylène pur.

De 95 à 85 p. 100, la courbe indique un arrêt de l'augmentation de pression, vers 360° .

De 85 à 70 p. 100, se manifeste une baisse de pression devenant de plus en plus accentuée au fur et à mesure que les proportions du mélange s'enrichissent en air (fig. 3). Si l'on continue, d'ailleurs, le chauffage après la baisse de pression, on obtient une courbe analogue à celle de polymérisation.

Au-dessous de 70 p. 100 d'acétylène, on pénètre dans la zone d'inflammation spontanée qui se prolonge jusqu'à 35 p. 100, l'explosion la plus forte ayant lieu pour 40 p. 100 d'acétylène, comme au cours du chauffage rapide.

Au-dessous de 35 p. 100 d'acétylène, on entre de nouveau dans la zone des inflexions dont l'importance diminue jusqu'à s'annuler, avec l'augmentation de la proportion d'air.

Il apparaît donc une certaine symétrie, au point de vue de leur intensité, des phénomènes qui se manifestent pour les mélanges riches en hydrocarbure et pour les mélanges riches en air. La quan-

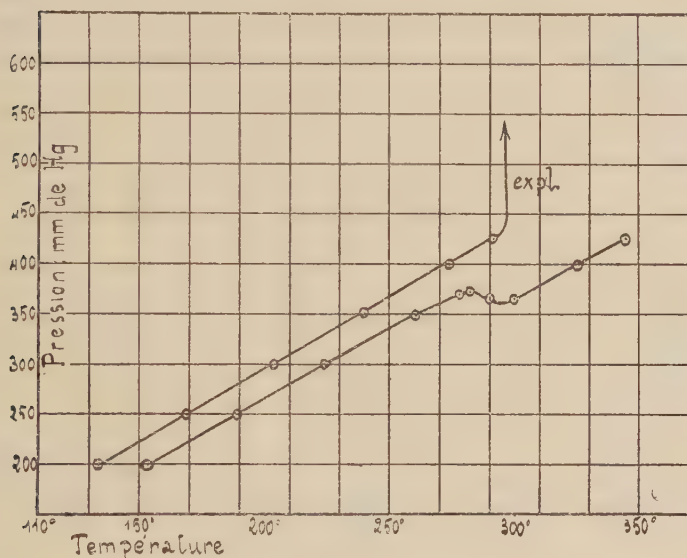


Fig. 4.

tité de produits de condensation formée est sensiblement la même dans les deux cas, puisqu'il y a défaut soit de l'un, soit de l'autre des constituants (air et hydrocarbures) [fig. 5].

On constate la même symétrie entre les températures d'inflexion et d'inflammation, comme on peut le voir sur le graphique (fig. 6) où nous avons indiqué, pour les trois vitesses de chauffe, les températures auxquelles se manifestent ces phénomènes (*).

(*) Sur la figure 6, les signes $\bigcirc$ représentent les baisses de pression, et les signes $\times$ correspondent aux explosions.

c. Chauffage lent.

Avec le chauffage lent, nous n'avons jamais observé d'inflammation spontanée, quelle que soit la concentration du mélange gazeux, mais seulement des baisses de pression plus accentuées encore que précédemment et débutant à des températures variant de 320 à 350° , selon les proportions étudiées.

La baisse de pression la plus considérable (42 mm. de mercure) [fig. 3], est observée avec le mélange à 40 p. 100 d'acétylène, mélange qui donne précisément l'explosion la plus violente lorsqu'il est soumis à un chauffage rapide. Cette forte baisse

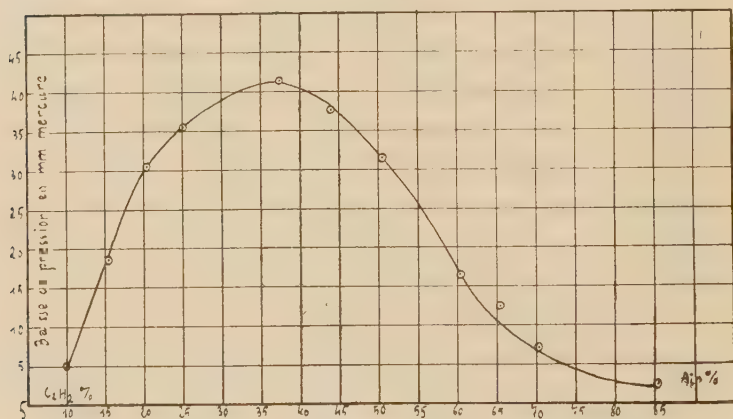


Fig. 5.

correspond à une plus grande quantité de produits condensés, ce qui confirme l'explication donnée plus haut de cette anomalie apparente.

Au moment de la baisse, il apparaît dans l'ampoule un liquide jaune-brun, à réaction oxydante sur l'iodure de potassium et colorant en violet intense le réactif de Schiff, contenant, par conséquent, des peroxydes et des aldéhydes. Ce sont, comme on le sait, ces mêmes substances qui apparaissent au cours de l'oxydation des carbures saturés.

d. Luminescence.

Si, au cours d'un chauffage lent, on observe l'ampoule dans l'obscurité, on constate que la baisse de pression est accompagnée

d'une émission de radiations lumineuses verdâtres, débutant avec cette baisse, se poursuivant pendant toute sa durée (deux à trois minutes) et disparaissant au moment où la pression commence à remonter (fig. 3).

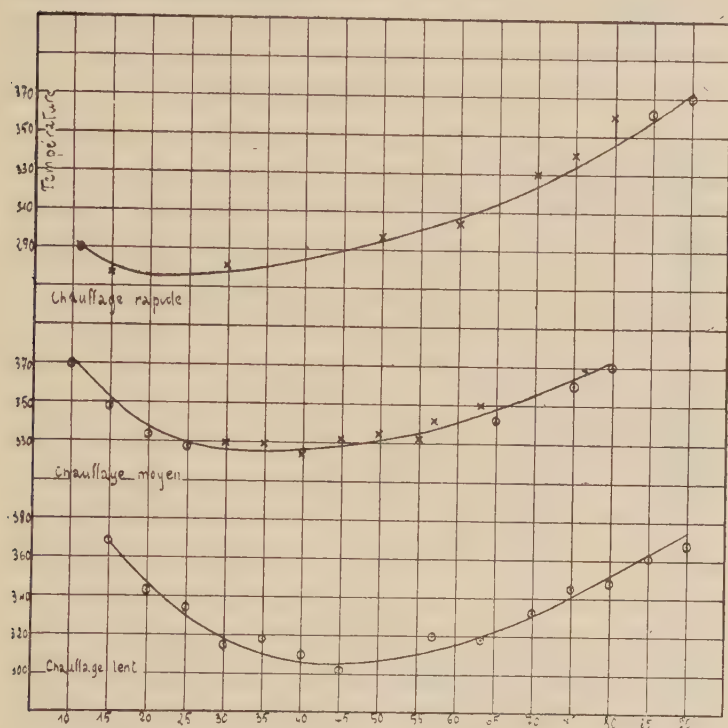


Fig. 6.

Cette luminescence analogue à celle observée d'abord par Perkin pour l'éther, ensuite par d'autres auteurs pour un grand nombre d'hydrocarbures est l'indice d'une décomposition des produits d'oxydation.

e. Essais divers.

Les résultats précédents sont obtenus, nous l'avons dit, dans un appareil en verre d'Iéna. En vue d'essais sous pression, dans une bombe en acier, nous avons fait quelques expériences supplé-

mentaires pour étudier l'influence catalytique du fer et de l'oxyde de fer, sur la polymérisation et l'oxydation de l'acétylène.

Pour l'acétylène pur, on constate que la présence de fer et d'oxyde de fer dans l'ampoule de verre d'Iéna produit une forte poussée de pression vers 430° , suivie immédiatement d'une baisse très rapide (fig. 7), donc 50° au-dessous de la température de polymérisation. A la fin de l'opération, le ballon contient une assez grande quantité de noir de fumée amassée sur le fer.

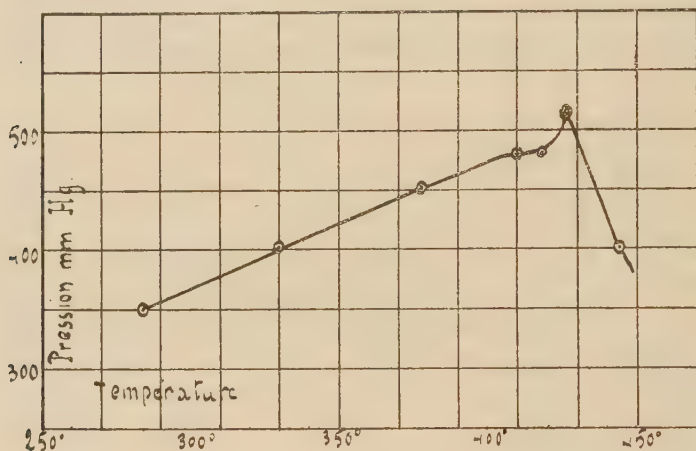


Fig. 7.

Berthelot (31) avait déjà signalé que le fer détermine la destruction complète de l'acétylène à une température plus basse et avec une vitesse plus grande que lorsque le gaz est seul. Il reste finalement du carbone et de l'hydrogène. On n'est donc pas ici en présence d'une polymérisation, mais bien d'une véritable destruction de la molécule.

Dans un mélange à 60 p. 100 d'acétylène chauffé lentement, le fer n'influe ni sur la pression ni sur la température de baisse de pression, mais on constate que le liquide condensé dans l'ampoule présente une odeur très marquée de formaldéhyde, au lieu de l'odeur habituelle.

Enfin, pour un même mélange, soumis à un chauffage rapide, la présence de fer ne modifie pas apparemment la marche de la réaction. Il y a explosion à 322° .

D'après ces essais, on voit que l'action catalytique du fer ne devient importante qu'au-dessus de 400°. Travaillant au-dessous de cette température, nous avons conclu qu'il nous était possible d'employer un appareil en acier, sans avoir à tenir compte des faibles modifications que ce métal pouvait apporter à l'oxydation.

INTERPRÉTATIONS DES RÉSULTATS.

Les essais effectués avec les mêmes proportions d'hydrocarbure et des vitesses de chauffe différentes, montrent que la baisse de pression, au cours d'un chauffage lent, correspond à la température d'inflammation spontanée dans le cas d'un chauffage rapide. Il apparaît donc que ce sont les produits de condensation qui déterminent l'allumage du mélange gazeux.

Deux théories principales sont en présence pour expliquer ces faits.

Bone et ses collaborateurs (1), à la suite de leurs travaux sur l'oxydation des hydrocarbures, formulèrent la théorie de l'hydroxylation : les atomes d'hydrogène fixés sur le carbone se transformeraient en groupement hydroxyle OH. Ces composés hydroxylés se convertiraient à leur tour en aldéhydes, gaz carbonique, oxyde de carbone et eau.

Plus récemment, Bone (2) a précisé son point de vue. Selon lui, il n'y a pas de décomposition de la molécule avant l'oxydation, ni action séparée de l'oxygène, soit sur l'hydrogène, soit sur le carbone. L'hydroxylation se ferait en deux phases :

Un premier stade donne un alcool à partir de l'hydrocarbure.

Le second est la combustion par série d'hydroxylation et de décompositions thermiques.

Plus tard, Callendar (3) étudiant également l'oxydation des hydrocarbures, depuis la température ordinaire jusqu'à 300° environ, a trouvé comme résultat de ces réactions des quantités appréciables d'aldéhydes dont il a attribué la formation à la décomposition de peroxydes organiques qu'il n'a, d'ailleurs, pu isoler. Ces peroxydes seraient obtenus par l'oxydation directe de l'hydrocarbure.

Moureu et Dufraisse (2), à la suite de travaux sur l'oxydation de la paraffine et de différentes huiles, ont émis simultanément la même hypothèse.

Dumanois (33) s'en est servi, de son côté, pour expliquer le phénomène du choc dans les moteurs à explosion.

Mondain-Monval et Quanquin (7) ont pu réussir à isoler des peroxydes dans l'oxydation directe d'hydrocarbures tels que le pentane, l'hexane, l'essence de pétrole, et ont prouvé la formation de mêmes peroxydes dans le cylindre chaud des moteurs à explosion. Ces produits, extrêmement instables, appartiennent à la famille des oxyalcoylperoxydes. On a donc ainsi des preuves certaines de la valeur de la théorie de la peroxydation.

Lewis (40) indique quels sont, selon lui, les stades d'oxydation des hydrocarbures paraffiniques :

1° Déshydrogénation primaire donnant un hydrocarbure non saturé.

2° Combinaison de cet hydrocarbure avec l'oxygène, donnant des peroxydes.

3° Décomposition des peroxydes en aldéhydes.

L'explosion se produirait donc ainsi :

a. Explosion des produits d'oxydation;

b. Combustion des produits en excès, restant après l'oxydation.

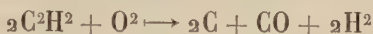
Cet auteur admet que, dans le cas des hydrocarbures non saturés, l'action chimique est la même quoique la vitesse de réaction soit beaucoup plus grande.

D'autre part, Prettre (34) en faisant remarquer que Bone et les partisans de l'hydroxylation travaillent à des températures supérieures à 300°, alors que Callendar, Dumanois, Lewis, Mondain-Monval et Quanquin, étudient l'oxydation au-dessous de cette température, concilie les deux théories par l'explication suivante : il y aurait pour tout combustible à longue chaîne carbonée deux mécanismes d'oxydation; le premier permet à l'inflammation de se produire entre 250 et 300°; c'est la peroxydation; le second mode, l'hydroxylation s'y substitue au-dessus de 350° et empêche toute inflammation jusqu'à des températures beaucoup plus élevée, variable avec la nature de l'hydrocarbure étudié. Les combustibles à faible poids moléculaire ne subiraient que ce second mode d'oxydation. Il est d'ailleurs possible d'obtenir les deux inflammations pour un certain nombre d'hydrocarbures.

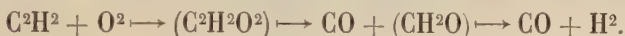
Cette explication semblerait donc mettre d'accord les deux théories. Cependant, l'acétylène, quoique de faible poids moléculaire, ferait exception à cette règle. Cet hydrocarbure, en effet, s'enflamme toujours spontanément entre 320 et 350°, donc, d'après l'explication précédente, et aussi d'après nos propres expériences, il subit la peroxydation, et non l'hydroxylation, celle-ci produisant l'inflammation au-dessus de 500°.

Kistiakowsky et Lenher (12) étudiant l'oxydation de l'acétylène dans un appareil à circulation la représentent comme suivant les phases glyoxal-formaldéhyde-acide formique. Spence (43) partage la même opinion.

Bone et Andrew (25) indiquent le processus suivant :



Cette réaction se décomposerait comme suit :



R. Livingstone (35) dans ses expériences sur l'oxydation photochimique de l'acétylène, donne comme mécanisme possible, l'addition directe de deux molécules d'oxygène avec formation d'un double peroxyde.

Nos résultats sont plus en rapport avec ceux de Schlapfer et Brunner (28). Selon ces auteurs, la décomposition spontanée de l'acétylène peut suivre deux processus :

- 1° Oxydation avec combustion lente ;
- 2° Décomposition spontanée explosive.

Selon ces savants, l'oxygène attaquerait tout d'abord l'hydrogène. D'autre part, nous sommes tout à fait d'accord avec Mardles (36) qui, pour l'oxydation de l'acétylène, pense qu'il y a formation de peroxydes au-dessous de la température d'inflammation.

Étant donnés les phénomènes que nous avons observés et les produits obtenus, nous nous arrêtons à l'hypothèse de la formation de peroxydes instables, déterminant par leur décomposition rapide et fortement exothermique, l'explosion du mélange gazeux, quand les conditions s'y prêtent, à savoir : la composition du mélange gazeux, sa température et la teneur en peroxydes, quantité qui est elle-même fonction de la vitesse d'échauffement.

En résumé, les essais effectués dans cet appareil montrent que les possibilités d'inflammation spontanée de l'acétylène dépendent de la vitesse de chauffe et que les limites inférieures et supérieures des concentrations explosives varient également avec ce facteur.

Nous étudierons ce phénomène dans un chapitre à part, en le coordonnant avec les remarques que nous avons faites à ce sujet, sur différents hydrocarbures.

Oxydation sous pression.

Exception faite des expériences de Garner et Saunder (37) sur la production d'acide cyanhydrique par l'inflammation de mélanges d'air et d'acétylène, nous n'avons pas trouvé dans la littérature de travaux sur l'oxydation de l'acétylène sous pression.

APPAREIL.

L'appareil employé pour l'oxydation de l'acétylène sous pression est celui dont Mondain-Monval et Quanquin se sont servis pour l'étude de l'oxydation de l'hexane, du pentane, de l'essence de pétrole, etc.

Il est constitué par une bombe en acier (fig. 8) de 700 centimètres cubes de capacité, construite pour résister à des pressions de 200 atmosphères. Le couvercle fixé par quatre écrous sur des goudjons solidaires de la bombe s'applique sur un joint de cuivre qui assure une étanchéité parfaite. Un tube de bronze vissé sur le couvercle fait communiquer l'intérieur de la bombe avec un manomètre métallique gradué jusqu'à 50 kilogrammes et un robinet-pointeau. Il sert, en outre, d'axe de rotation. Sur le fond de la bombe se trouve fixé un arbre creux, prolongé jusqu'au centre, servant à la fois d'axe de rotation et d'étui à un thermomètre à mercure (*). Cet arbre porte un engrenage en prise sur une vis sans fin qui communique à la bombe un mouvement de rotation autour de son axe de révolution horizontal, l'appareil étant couché sur les deux coussinets d'un cadre métallique. Le mouvement est fourni par un moteur à air chaud. La bombe est chauffée

(*) Les températures notées pour ces expériences ne sont que relatives. Le thermomètre, par sa position même, est en retard sur la température véritable du mélange gazeux.

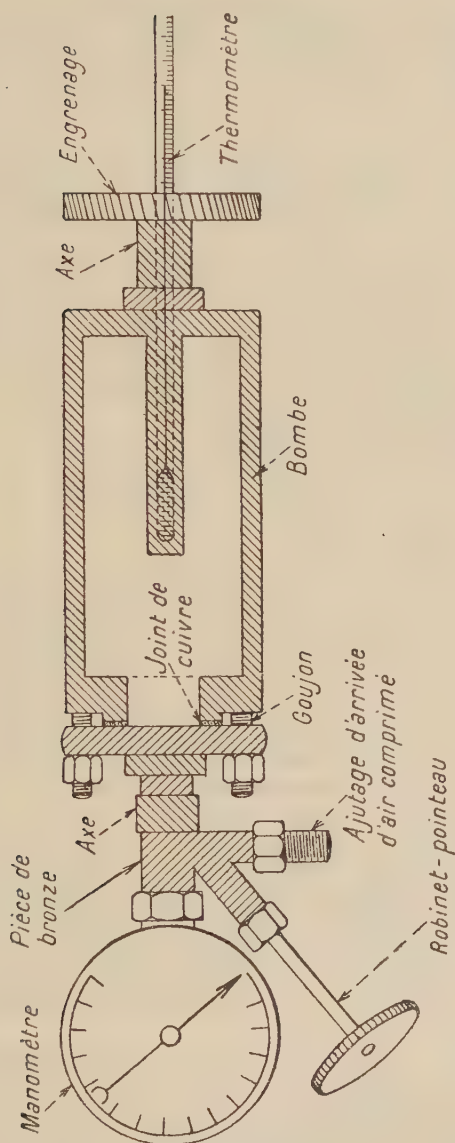


Fig. 8.

à l'aide de brûleurs à gaz. Une enveloppe de tôle, l'enfermant complètement, régularise la température et réduit les pertes de chaleur.

Pour ces expériences, nous avons adopté deux vitesses de chauffage :

1° Un chauffage rapide avec quatre becs Meker, assurant une vitesse moyenne de chauffe de 50° en trois minutes.

2° Un chauffage lent, avec un seul bec à gros débit donnant une augmentation moyenne de 50° en sept minutes.

Une valve étant fixée au robinet-pointeau, la bombe est remplie d'acétylène à la pression voulue, puis l'air est comprimé à l'aide d'une pompe. On tient compte, évidemment, de l'air contenu initialement dans l'appareil.

Préalablement, l'étanchéité de la bombe a été vérifiée par chauffage d'air comprimé à cinq kilogrammes.

a. *Chauffage rapide.*

Nous avons effectué deux séries d'essais. La première avec des pressions assez faibles (2 à 3 atmosphères); la seconde, en partant de pressions initiales de 4 atmosphères. Pour chaque mélange, on trace une courbe pression-température

Avec des pressions de deux atmosphères, nous observons, pour des concentrations convenables, des explosions assez violentes, à des températures passant de 240 à 265° à mesure que les proportions d'air augmentent.

Ces explosions sont précédées d'une augmentation rapide de la pression (fig. 9). Si, à ce moment, on fait barbotter les gaz dans du réactif de Schiff, celui-ci se colore rapidement, un peu avant l'explosion, accusant ainsi l'apparition d'aldéhydes.

En dehors des concentrations explosives, on constate seulement un ralentissement sensible dans l'accroissement de pression, sous l'influence de la température, indice certain d'une réaction chimique.

Pour des mélanges comprimés sous une pression initiale de quatre atmosphères, les limites des proportions explosives s'étendent de 15 à 70 p. 100 d'acétylène. La température moyenne des inflammations spontanées est 225°, donc plus basse que celle des mélanges sous deux atmosphères.

Ces explosions sont extrêmement violentes, mais il est impossible de mesurer le maximum de pression atteint, avec les manomètres employés, ceux-ci étant rapidement dérégés et mis hors d'usage. L'un d'eux a même sauté au cours d'un de ces essais.

En même temps que l'explosion, se produit un dépôt plus ou moins abondant de noir de fumée, extrêmement fin, accompagné d'une quantité notable d'acide cyanhydrique reconnaissable à son odeur. Ce résultat est à rapprocher de celui de Garner et

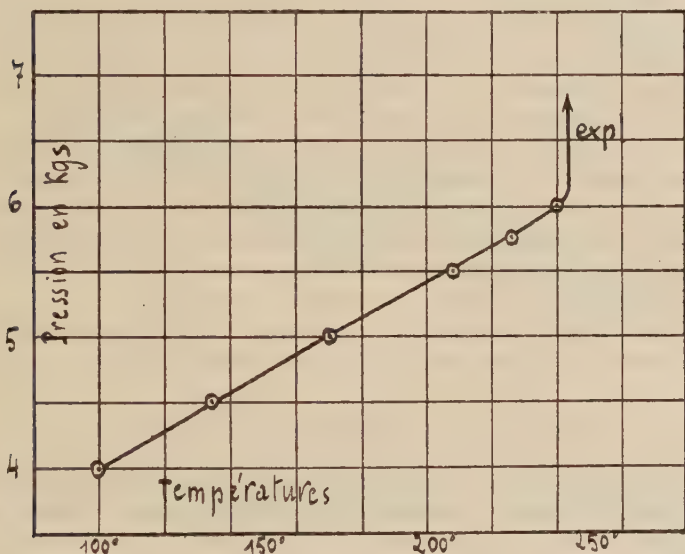


Fig. 9.

Saunders (37) qui ont constaté la formation d'acide cyanhydrique dans l'explosion d'un mélange d'azote, d'oxygène et d'acétylène, à trois atmosphères. Ces auteurs constatent, d'ailleurs, qu'il n'y a pas production de cet acide si le rapport de l'oxygène à l'acétylène est plus grand que 1.

b. Chauffage lent.

Afin d'étudier de plus près les réactions qui se manifestent au cours du chauffage sous pression, nous avons effectué un certain nombre d'expériences avec chauffage lent, pour des pressions initiales de deux à quatre atmosphères.

Pour un mélange à deux atmosphères, qui, avec un chauffage rapide ferait explosion à 250° , on constate que les gaz, en barbotant dans le réactif de Schiff, commencent à le colorer vers 220° , d'abord faiblement; à 245° la coloration devient très vive et se manifeste presque instantanément.

Les gaz d'un même mélange, passant dans de l'eau de baryte, provoquent la formation d'un trouble, faible à 225° , devenant très intense à 245° .

Ces phénomènes sont tout à fait analogues à ceux observés par Mondain-Monval et Quanquin au cours de l'oxydation d'hydrocarbures saturés. Ces auteurs ont, en effet, constaté que l'inflammation spontanée est précédée d'une augmentation rapide de pression avec formation d'aldéhydes et de gaz carbonique.

Ces essais montrent que les réactions sous pression sont tout à fait parallèles, à la pression près, à celles qui ont été observées dans l'appareil à volume constant. Ils sont, en particulier, extrêmement influencés par la vitesse de chauffe; il n'y a pas d'inflammation spontanée avec un chauffage lent, du moins jusqu'à 350° , quelle que soit la concentration du mélange.

On constate, en outre, que la température d'inflammation spontanée s'abaisse quand la pression initiale augmente.

Oxydation par la méthode du courant gazeux.

Nous avons voulu nous assurer ensuite que les mélanges d'acétylène-air peuvent s'enflammer avec de très grandes vitesses de chauffe et cherché également à reconnaître les produits d'oxydation.

A cet effet, nous employons l'appareil à circulation (fig. 10) comportant essentiellement un tube de Pyrex d'un mètre de long et 20 millimètres de diamètre intérieur, chauffé sur une rampe à gaz. A l'une de ses extrémités débouchent deux petits tubes en communication respectivement avec un gazomètre à air et un gazomètre à acétylène (*). A l'autre extrémité du tube est fixée une allonge destinée à recueillir les produits condensés et à diriger les gaz dans un ballon réfrigéré. Un thermomètre couché dans le tube, le réservoir à vingt centimètres des tubes d'arrivée du

(*) L'appareil reproduit sur la figure 10 est celui qui est employé pour l'oxydation par la méthode du courant gazeux des hydrocarbures liquides. Dans le cas de l'acétylène, la boule à décantation et la résistance chauffante sont supprimées.

mélange gazeux, indique sa température. Le débit est d'environ 25 à 30 litres de gaz à l'heure.

Nous avons effectué un grand nombre d'essais en faisant varier alternativement ou simultanément la température, le débit et la concentration du mélange gazeux.

Dans une première série d'expériences, nous maintenons fixes les proportions air-acétylène (80 p. 100 de ce gaz) et nous faisons varier lentement la température.

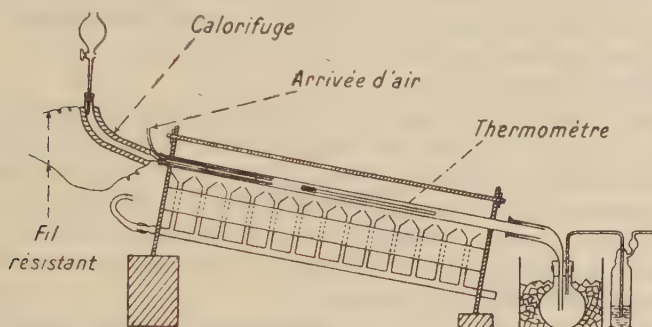


Fig. 10.

Voici, dans ces conditions, ce que nous avons observé :

A 280° , apparaît une flamme jaune brillante accompagnée d'un dépôt de noir de fumée.

A 290° , l'intensité de la flamme diminue, sa couleur devient jaune-verdâtre, le noir de fumée cesse de se déposer et il se forme d'abondantes fumées blanches dans l'allonge et le ballon réfrigéré.

A 320° , la flamme prend une coloration nettement verte et les fumées blanches continuent à se former. On perçoit en même temps l'odeur caractéristique des peroxydes.

Après l'opération, il reste dans le ballon un liquide huileux jaune clair, à odeur irritante, ne colorant pas l'iodure de potassium, mais fortement et instantanément le réactif de Schiff. Nous sommes donc en présence de produits (aldéhydes) identiques à ceux fournis par la décomposition des peroxydes, signalés par Mondain-Monval et Quanquin.

Une deuxième série d'expériences a été effectuée en maintenant fixe, cette fois, la température à 324° et en faisant varier seulement les proportions d'air.

Nous commençons par une très faible proportion d'air. A mesure qu'on augmente cette dernière, les phénomènes suivants se produisent :

D'abord une flamme jaune, avec dépôt de noir de fumée puis, la teneur en air croissant, la flamme devient jaune-verte, et enfin, verte pour un mélange à 50 p. 100 d'air. Elle passe ensuite au bleu pâle, jusqu'à 80 p. 100 d'air, et disparaît au-delà.

Les produits obtenus sont les mêmes que précédemment.

Il convient de préciser que ces phénomènes lumineux se distinguent des luminescences; ils sont parfaitement visibles à la lumière du jour.

Le même appareil avait été utilisé par Mondain-Monval et Quanquin pour l'étude des produits d'oxydation d'hydrocarbures saturés tels que le pentane et l'hexane; mais l'acétylène se comporte d'une façon tout à fait différente de ces hydrocarbures qui, dans les mêmes conditions de dimensions du tube et de débit gazeux, n'ont jamais donné de flammes, mais seulement des luminescences visibles dans l'obscurité.

Parmi un grand nombre d'hydrocarbures étudiés, l'acétylène est le seul qui s'enflamme dans un appareil de ce genre. A cause de cette inflammation, nous n'avons pas pu recueillir de produits d'oxydation en quantité suffisante pour en faire l'analyse détaillée. A ceci, nous pensons que l'on peut donner l'explication suivante : aux températures relativement élevées où ils se forment, les peroxydes de l'acétylène se produisent très rapidement et se décomposent immédiatement, ce qui provoque l'allumage du mélange gazeux, celui-ci étant très voisin de sa température d'inflammation.

Un fait semblable se produit pour les ozonides qui présentent quelque analogie avec les peroxydes. Briner et Wunenburger (38) étudiant l'ozonisation des hydrocarbures gazeux non saturés, n'ont pu réussir à isoler l'ozonide de l'acétylène et ont conclu que celui-ci était très instable et impossible à obtenir.

Cette explication donne également la raison pour laquelle, au cours de nombreux autres essais, où nous faisons varier les facteurs : concentration, débit et température, nous n'avons pu isoler les peroxydes de l'acétylène qui sont probablement identiques à ceux provenant des carbures saturés, et donnent, en tous cas, les mêmes produits de décomposition.

CHAPITRE II.

Oxydation de l'amylène.

L'acétylène paraît se comporter d'une façon exceptionnelle parmi les autres hydrocarbures. Pour l'étude d'un hydrocarbure non saturé plus typique, nous avons choisi l'amylène.

Cette substance s'oxyde facilement dès la température ordinaire. D'après Stanley Lewis (10), elle donnerait 45 p. 100 de peroxydes à l'air et à la lumière diffuse, après une exposition assez longue.

Nous employons pour nos essais de l'amylène pur Rhône-Poulenc, soumis à une nouvelle distillation et donnant avec l'aniline un point critique de solubilité à $+ 13^{\circ}$.

L'étude de ce corps a été conduite d'une façon tout à fait parallèle à celle de l'acétylène, dans les mêmes appareils et par les mêmes méthodes. Pour les essais à partir de la pression atmosphérique, de même que pour les autres hydrocarbures, l'appareil à volume constant classique n'a été employé que pour les chauffages lents et seulement à titre de comparaison. Étant données les vitesses de chauffe pratiquées, il est difficile de noter à la fois la température, la pression, et de maintenir le mercure à un niveau constant. Nous avons vu, d'ailleurs, que l'appareil simplifié donne des résultats en tous points comparables.

Oxydation à partir de la pression atmosphérique.

Les expériences ont été effectuées successivement avec les trois vitesses de chauffe employées pour l'acétylène, mais nous n'avons pas trouvé de différences appréciables, dans ces conditions, entre les résultats obtenus par le changement de ce facteur.

Avec un chauffage moyen, par exemple (25° à la minute), voici ce que l'on observe sur les courbes pression-température :

Avec 38 p. 100 d'amylène, en volume, la courbe présente un palier à 311° (fig. 11).

De 30 p. 100 à 20,5 p. 100, on constate des baisses de pression (fig. 11) analogues à celles que donnait l'acétylène en dehors

des concentrations explosives. Ceci pour des températures allant de 290° à 300°.

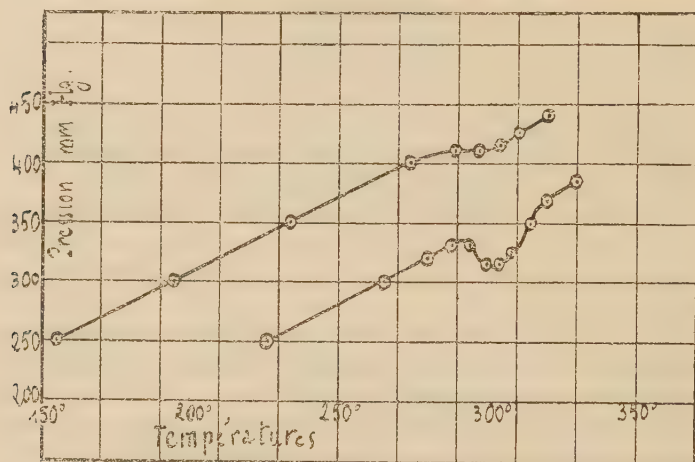


Fig. 11.

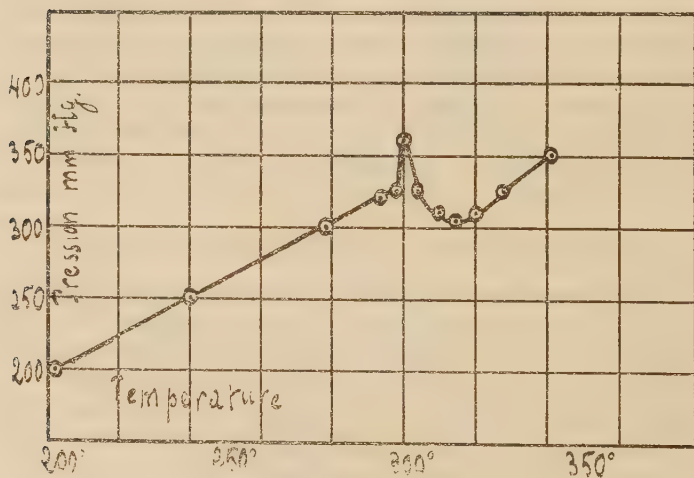


Fig. 12.

De 20 p. 100 à 8 p. 100, on se trouve dans la zone des poussées de pression. Il n'y a pas, en effet, d'inflammations spontanées,

mais de simples poussées assez lentes pour que l'on puisse suivre l'ascension du mercure dans le manomètre et noter l'amplitude de ces déplacements (fig. 12). La plus forte poussée (48 millim. de mercure) est celle que produit un mélange à 14,5 p. 100 d'amyène.

On arrive ensuite dans une nouvelle zone de baisses de pression et de paliers.

Avec un chauffage rapide (40° à la minute) nous observons les mêmes phénomènes.

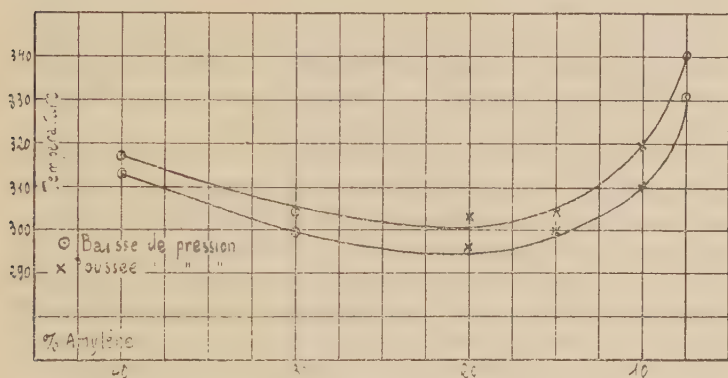


Fig. 13.

Sur le graphique (fig. 13) où nous avons porté les températures de baisse et de poussées pour différentes concentrations, et pour deux vitesses de chauffe, on voit que l'accroissement de la rapidité d'échauffement ne fait qu'élever légèrement la température caractéristique de ces phénomènes.

Il apparaît donc que la faculté d'inflammation spontanée de l'amyène est fonction de la pression.

Ces résultats sont comparables à ceux de Lewis (10) qui a poursuivi l'étude de l'oxydation de l'amyène par l'oxygène pur, dans un appareil analogue au nôtre, mais avec un chauffage beaucoup plus lent (240° après deux heures et demie de chauffage). Cet auteur conclut à la formation de peroxydes qui se dissocient en aldéhydes. Voici le processus qu'il indique :

L'amyène donne des peroxydes dès la température ordinaire, leur vitesse de formation étant accélérée par l'élévation de tempé-

rature. Les aldéhydes provenant de la décomposition des peroxydes sont susceptibles de se polymériser et d'entrer en ligne de compte dans la baisse de pression. Ces mêmes produits pouvant s'oxyder ultérieurement occasionneraient une remontée de pression consécutive à la baisse.

Oxydation de l'amylène sous pression.

Lewis a étudié plus succinctement l'oxydation sous pression. Au point de vue de l'effet du préchauffage, cette étude nous a paru plus intéressante.

L'oxydation de l'amylène est, en effet, plus complexe au point de vue physique, que celle de l'acétylène, puisque la pression (au-dessus de la pression atmosphérique) entre en ligne de compte dans les possibilités d'inflammation spontanée.

Nous avons donc effectué dans la bombe des essais d'oxydation de l'amylène en partant de pressions initiales de 1, 2 et 2,5 atmosphères, avec un chauffage lent (50° en huit minutes, soit 6° à la minute) et un chauffage rapide (12,5 à la minute).

Pour une pression initiale d'une atmosphère, on n'obtient qu'un faible palier à 200°, pour quelques concentrations, quelle que soit la vitesse de chauffe.

Avec deux atmosphères et un chauffage lent, on observe une série de poussées et de paliers vers 245°, analogue à celle obtenue à volume constant.

Avec la même pression initiale et un chauffage rapide, nous constatons l'existence d'une zone d'inflammation spontanée avec dépôt de noir de fumée (fig. 14).

Les résultats sont exactement semblables pour une pression initiale de deux atmosphères et demie : il y a seulement des poussées avec le chauffage lent, et des inflammations avec le chauffage rapide.

Si, après l'inflammation spontanée, on laisse refroidir les gaz dans la bombe, on constate par la suite, la présence avec le noir de fumée, d'une quantité considérable de naphtaline cristallisée en paillettes et en minces lamelles.

La formation de naphtalène dans des conditions semblables a été signalée pour la première fois par Berthelot (39), à partir de l'acétylène, l'éthylène et le méthane. Mondain-Monval et Quanquin (7), ont également constaté la production de naphta-

lène dans l'inflammation spontanée de mélanges air-pentane sous pression, quand ce mélange est riche en hydrocarbure (dans la zone du noir de fumée).

En résumé, ces expériences nous ont montré que, pour obtenir l'inflammation spontanée de mélanges d'amyène et d'air, il faut à la fois une pression initiale minima de deux atmosphères, et une vitesse de chauffe au moins égale à 9° à la minute (ces conditions étant valables pour des pressions allant jusqu'à trois atmosphères seulement).

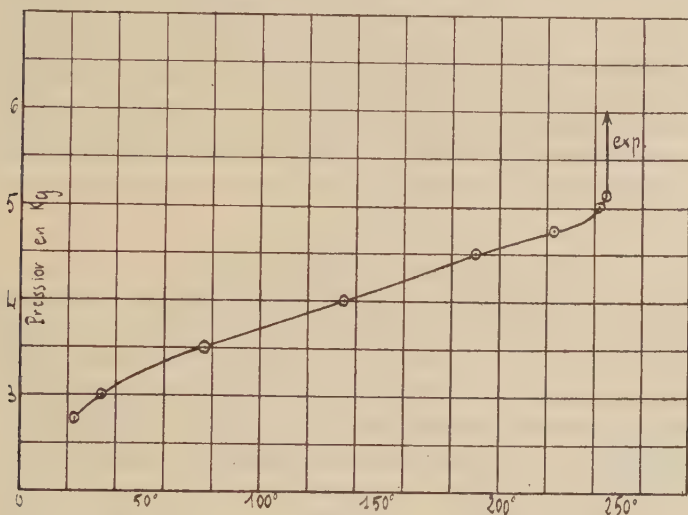


Fig. 14.

Dans le chapitre sur l'influence de la vitesse de chauffe, nous donnerons une explication qui nous paraît plausible de l'action de ce facteur physique.

Oxydation dans l'appareil à circulation.

L'appareil utilisé pour l'acétylène est légèrement modifié pour l'obtention des produits d'oxydation de l'amyène.

On place l'amyène dans une boule à décantation raccordée au tube à combustion par un semi-capillaire entouré d'une résistance chauffante de telle façon que l'hydrocarbure y arrive vaporisé. Pour le reste, nous opérons comme pour l'acétylène.

Dans ces conditions, nous n'observons en aucun cas d'inflammation du mélange gazeux, quelles que soient les proportions et la température.

La température d'apparition des fumées blanches, indice de la décomposition des peroxydes, varie selon les proportions air-amylène. Elle est, en moyenne, de 280°. Nous nous maintenions à une température légèrement inférieure, de façon à éviter cette destruction.

A la fin de l'opération, le liquide condensé dans le ballon réfrigéré présente toutes les propriétés des alcoylperoxydes, en particulier, mise en liberté de l'iode de l'iodure de potassium, et fort dégagement d'hydrogène avec la potasse caustique. Le réactif de Schiff se colore instantanément, révélant la présence d'une quantité importante d'aldéhydes.

L'oxydation de l'amylène, au point de vue chimique, se fait donc d'une façon comparable à celle des hydrocarbures saturés.

CHAPITRE III.

Oxydation de divers combustibles.

Dans le but d'étudier de plus près l'action du préchauffage, nous avons procédé à l'oxydation de différents combustibles, à la pression atmosphérique, en nous occupant plus spécialement de l'influence qu'exerce la vitesse de chauffe sur les effets physiques de l'oxydation.

Ces essais ont porté principalement sur l'hexane, l'essence de pétrole, l'alcool éthylique et le cyclohexane. Ils ont été effectués dans l'appareil à volume constant et dans l'appareil à circulation. Ce dernier est utilisé, non dans le but d'obtenir des peroxydes, mais pour observer la façon dont se comportent les mélanges air-combustible, soumis à une très grande vitesse de chauffe (environ 300° en une dizaine de secondes).

L'oxydation de ces substances a déjà été étudiée au point de vue chimique, par un grand nombre d'auteurs et d'une manière très détaillée. Nous ne revenons donc pas sur ces expériences et nous limitons nos essais au cas très particulier qui nous occupe : l'influence de la vitesse de chauffe.

Nous exposons d'abord succinctement nos résultats que nous interpréterons dans le chapitre suivant.

Cyclohexane.

Le cyclohexane soumis à l'oxydation dans l'appareil à volume constant paraît à peu près indifférent aux variations de la vitesse de chauffe.

Le mélange gazeux air-cyclohexane s'enflamme spontanément à une température moyenne de 295-300°. La poussée explosive paraît être légèrement augmentée par chauffage rapide; la zone d'inflammation ne varie pas sensiblement.

Nous avons observé, après la première explosion, la plus forte, une série de trois ou quatre pulsations d'amplitude (*) décroissante, se succédant trop rapidement pour que nous ayons le temps de les mesurer et de les porter sur une courbe.

Alcool éthylique.

Pour l'alcool éthylique absolu, les phénomènes deviennent très nets. L'influence du préchauffage est très importante, car non seulement l'intensité des explosions (température moyenne : 360°) augmente, avec la vitesse de chauffe, mais encore la zone d'inflammation spontanée s'étend considérablement, comme on peut le constater sur la figure 15 et dans le tableau suivant :

LIMITES D'INFLAMMATION.	CHAUFFAGE RAPIDE.	CHAUFFAGE MOYEN.	CHAUFFAGE LENT.
Supérieures.....	43,6 p. 100	38,2 p. 100	31,7 p. 100
Inférieures.....	43,3 p. 100	48,8 p. 100	23,6 p. 100

Les concentrations sont exprimées en volumes d'alcool pour 100.

Pour une vitesse de chauffage inférieure à 3° à la minute, il n'y a plus d'inflammation spontanée quelles que soient les proportions air-alcool, mais seulement des poussées de pression.

(*) Nous appelons amplitude, l'augmentation brusque de pression, à partir du début de l'inflammation jusqu'au point maximum atteint par le mercure dans le manomètre.

Sur la figure 15, les courbes correspondent aux pourcentages d'alcool en volume, indiqués dans le tableau suivant :

CHAUFFAGE LENT.		CHAUFFAGE MOYEN.		CHAUFFAGE RAPIDE.	
I	correspond à 13,3 %	I	correspond à 5,5 %	I	correspond à 5,5 %
II	— 23,6 %	II	— 13,3 %	II	— 13,3 %
III	— 31,7 %	III	— 23,6 %	III	— 16,0 %
IV	— 43,6 %	IV	— 31,7 %	IV	— 23,6 %
		V	— 38,2 %	V	— 31,7 %
		VI	— 43,6 %	VI	— 38,0 %
				VII	— 43,6 %

Une difficulté présentée par cette étude sur l'alcool éthylique est de faire la discrimination exacte entre l'inflammation spontanée et la poussée de pression.

Avec l'acétylène, il n'y avait aucun doute étant donnée la force des explosions, la coloration vive de la flamme et l'abondant dépôt de noir de fumée. Mais, dans le cas de l'alcool éthylique cette distinction est assez délicate.

Celui-ci, en effet, oxydé à la pression atmosphérique, ne produit que des quantités extrêmement faibles de noir de fumée, souvent des traces à peine visibles et ceci dans des limites très étroites de concentration. De plus, les inflammations spontanées provoquent des augmentations de pression assez lentes pour pouvoir être confondues avec de simples poussées.

Pour résoudre cette question, nous avons répété les expériences précédentes avec l'appareil à volume constant, dans une obscurité totale.

ESSAIS DANS L'OBSCURITÉ.

A cet effet, nous avons placé l'appareil dans une chambre noire. Un regard ménagé dans la paroi du four électrique permettait d'observer l'ampoule. La vitesse de chauffe moyenne était de 25-30° à la minute.

La température du four ne dépassant pas 400°, il n'émettait lui-même aucune radiation visible, ce qui aurait pu gêner les observations.

Voici ce que l'on constate avec l'alcool éthylique :

D'abord, pour de faibles concentrations de ce combustible, une luminescence blanc-verdâtre apparaît un peu avant la température de poussée, assez faible durant trente secondes environ,

devenant forte pendant cinq ou six secondes, puis allant en décroissant pendant une ou deux minutes. La durée et l'intensité de ce phénomène sont variables selon la teneur en alcool.

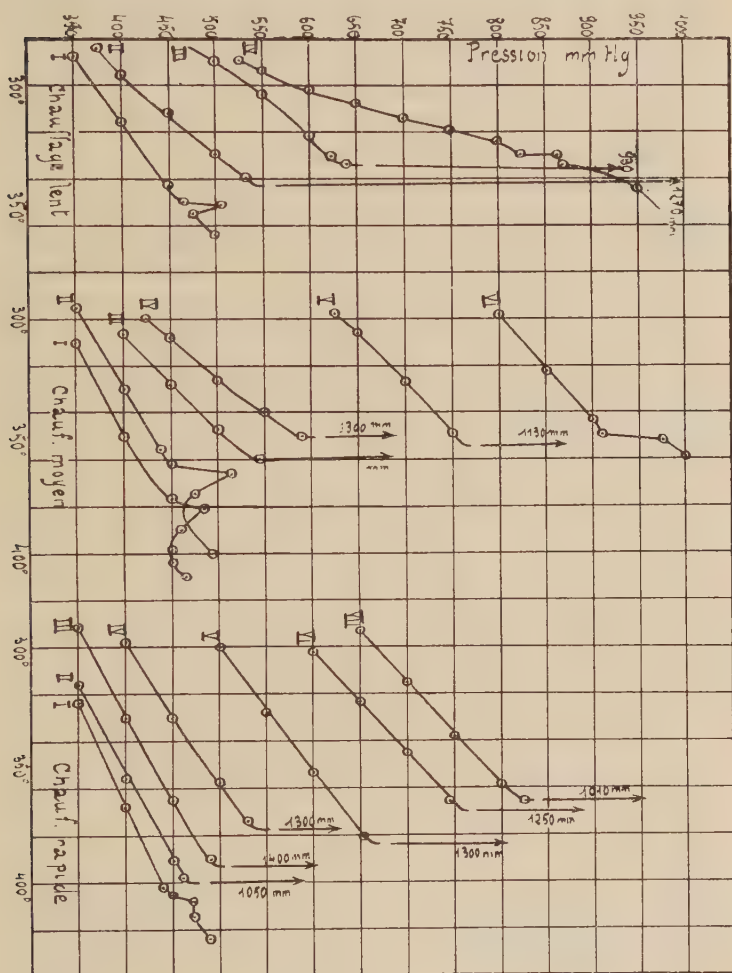


Fig. 15.

Pour des concentrations plus fortes en alcool, on perçoit également une luminescence précédant de cinq secondes la flamme

jaune brillante due à l'inflammation spontanée et lui succédant pendant une minute.

La quantité d'alcool augmentant, la flamme véritable passe du jaune au bleu, de plus en plus pâle, et l'on arrive de nouveau dans une zone où l'on observe seulement une luminescence. Celle-ci est tout à fait semblable à la lueur produite par un mélange air-acétylène, au cours d'un chauffage lent.

Nous avons examiné également, dans ces conditions, l'essence de pétrole, le cyclohexane et l'amylène.

Le cyclohexane et l'essence de pétrole donnent lieu à des phénomènes un peu différents. Dans le cas d'une inflammation spontanée, il n'y a pas de luminescence précédant la flamme, mais seulement après, pendant une minute environ. La flamme correspondant à l'augmentation de pression maxima est suivie de trois ou quatre lueurs bleu-pâle, répondant aux pulsations que nous avons signalées au cours des expériences précédentes. Ces pulsations seraient donc elles aussi, de véritables inflammations spontanées, de très faible intensité, dues à la formation et décomposition successive de petites quantités de peroxydes.

Avec l'amylène, on constate que quelles que soient les concentrations étudiées, il n'y a que des luminescences d'une durée de deux à trois minutes. Ceci confirme donc la conclusion de nos premières expériences : l'amylène ne subit pas d'inflammation spontanée à la pression ordinaire.

Il est évident qu'à la limite des flammes et des luminescences, il est difficile de distinguer les unes des autres. Cependant, à la suite de ces expériences, nous avons adopté la distinction suivante : nous appelons flamme, les phénomènes lumineux relativement courts dont la durée n'atteint qu'une fraction de seconde ou une seconde au maximum ; les lueurs qui se prolongent au delà de ce temps sont des luminescences.

Ces phénomènes lumineux accompagnant l'oxydation des hydrocarbures ont déjà été signalés par plusieurs auteurs. Mondain-Monval et Quanquin (7) les ont observés en particulier pour le pentane et l'hexane chauffés sous pression dans la bombe.

Prettre (8) a constaté que l'oxydation lente est lumineuse à une température inférieure à l'inflammation. Cette luminescence peut commencer à 230° et se poursuivre jusqu'à la température de seconde inflammation, vers 650°.

En rapprochant ces observations dans l'obscurité des expé-

riences effectuées précédemment, on constate que toute augmentation brusque de pression, supérieure à 100 millimètres de mercure, dans l'appareil à volume constant, est accompagnée à la fois d'une luminescence et d'une vraie flamme, plus ou moins intense, d'une coloration jaune ou bleue, suivant la teneur en air du mélange.

Les flammes ne sont accompagnées d'un dépôt de noir de fumée que dans des limites très étroites de concentration. La zone d'inflammation spontanée sans libération de carbone est plus étendue.

Les amplitudes de pression, nettement inférieures à 100 millimètres de mercure, correspondent aux poussées de pression, c'est-à-dire à une décomposition des produits d'oxydation sans inflammation du mélange.

Hexane et essence de pétrole.

L'oxydation de l'hexane, dans l'appareil à volume constant donne, dans des conditions identiques, des résultats tout à fait différents de ceux des hydrocarbures (acétylène-amylène) précédemment étudiés.

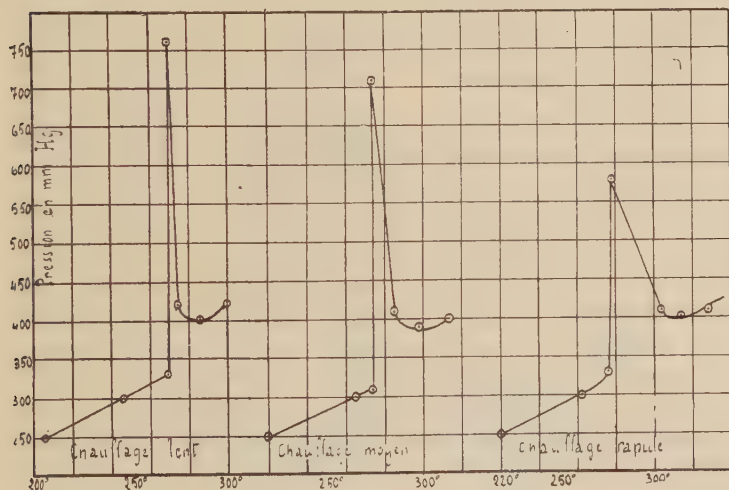


Fig. 16.

Sous cette pression, la zone d'inflammation spontanée est très éduite. Les explosions, se produisant à une température moyenne

de 280°, sont peu violentes et leur amplitude est facilement mesurable étant donnée leur lenteur relative. On constate alors, à l'inverse de l'acétylène, l'amylène et l'alcool éthylique, que plus le chauffage est rapide, moins l'explosion est forte, les concentrations du mélange restant les mêmes.

Les courbes de la figure 16 obtenues successivement avec les mêmes concentrations d'hexane, soumises à un chauffage lent, moyen et rapide, mettent ce phénomène très nettement en évidence.

Il en est de même pour les poussées de pression dont l'importance diminue avec la vitesse de chauffage.

Dans l'appareil à circulation enfin, nous n'avons observé aucune inflammation spontanée de l'hexane, comme l'avait déjà remarqué Mondain-Monval et Quanquin.

Accessoirement, nous avons recueilli une quantité importante d'un liquide huileux ayant les mêmes propriétés que celui dans lequel ces auteurs ont révélé la présence d'oxalcoyl-peroxydes.

Une essence de pétrole légère ($d = 0,695$) donne des résultats tout à fait semblables : explosions spontanées (à une température moyenne de 275°) dont l'intensité diminue quand la vitesse de chauffe augmente, comme on peut le constater dans le tableau suivant :

QUANTITÉ D'ESSENCE POUR 250 CC. D'AIR.	AMPLITUDE DES EXPLOSIONS (MM. DE MERCURE).	
	Chauffage lent.	Chauffage rapide.
0 cc. 05	720 mm.	20 mm. (poussée)
0 cc. 1	810 mm.	650 mm.
0 cc. 2	790 mm.	400 mm.
0 cc. 3	590 mm.	340 mm.
0 cc. 4	370 mm.	270 mm.
0 cc. 5	250 mm.	210 mm.

On voit que la différence est moins marquée quand il y a une plus grande quantité de carbure dans le mélange.

Au point de vue de l'action de la vitesse de chauffe, l'hexane et l'essence de pétrole font donc partie d'une catégorie (que nous appelons 2° groupe de carbures) de carbures, différents de l'acétylène, l'amylène et l'alcool éthylique (carbures du 1^{er} groupe).

Cependant, quoique l'importance de leurs poussées explosives soit diminuée par l'augmentation de la vitesse de chauffe, les hydrocarbures de cette catégorie (hexane et essence) s'enflamment encore

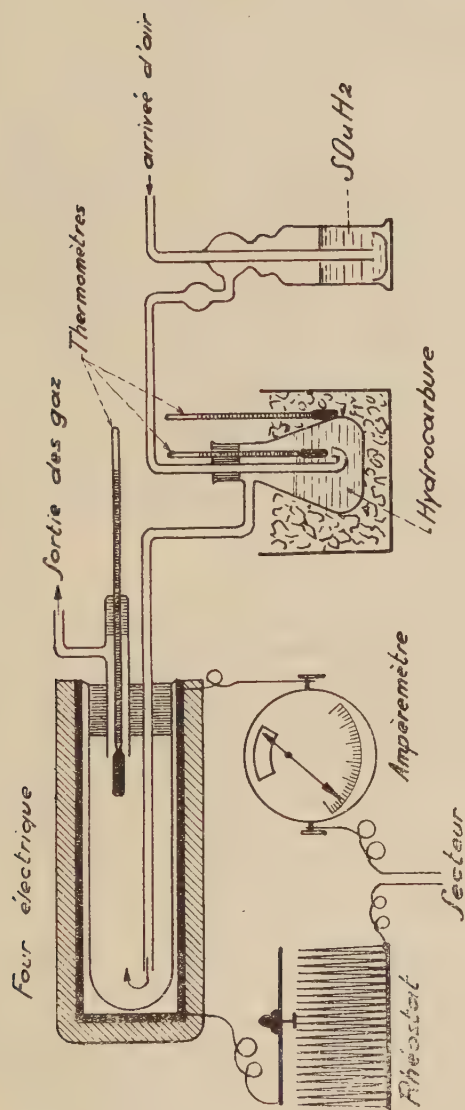


Fig. 17. — Schéma de l'appareil pour l'étude des vitesses limites.

pour les plus grandes vitesses pratiquées dans l'appareil à volume constant, mais ne sont plus susceptibles d'inflammation spontanée dans l'appareil à circulation.

Le premier appareil présente une assez grande latitude de vitesse de chauffe, de 2 à 50° par minute. Il y a cependant une lacune entre ces vitesses et celles obtenues dans l'appareil à circulation, vitesses qui atteignent 250 à 300° en une dizaine de secondes. Ce dernier appareil, d'autre part, se prête mal à l'étude de courants gazeux ayant un débit inférieur à 25 litres à l'heure.

Il s'agissait donc de continuer l'étude de l'oxydation des carbures du deuxième groupe à des vitesses de chauffe intermédiaires, afin d'arriver à la vitesse pour laquelle ces substances cessent de s'enflammer spontanément.

Vitesse de chauffe limite d'inflammation spontanée des hydrocarbures du 2^e groupe : hexane, essence de pétrole.

Dans le but que nous venons d'indiquer, nous avons établi un appareil où la variation de vitesse de chauffe est obtenue par celle du débit du mélange gazeux.

a. *Appareil et mode opératoire.*

Cet appareil (fig. 17) est constitué par un tube de pyrex fermé à l'une de ses extrémité (de 20 centim. de long, 37 millim. de diamètre, soit d'un volume de 150 cm³) placé dans un four électrique à résistance. Ce four est formé d'un cylindre de fer à parois épaisses, sur lequel est enroulé un fil de nichrome. La température réglée par un rhéostat est sensiblement uniforme sur toute la longueur du tube, et peut être assez facilement maintenue fixe, grâce à la masse du four. Celui-ci est fendu suivant une de ses génératrices, par une ouverture de 4 millimètres de large, permettant d'observer les phénomènes lumineux qui se manifestent dans le tube.

Le mélange gazeux, de composition fixe, obtenu par barbottage d'air sec, dans l'hydrocarbure étudié, maintenu à une température déterminée, est amené au fond du cylindre de réaction par un long tube de verre. Il s'en échappe par un second débouchant à l'autre extrémité et dans lequel est placé un thermomètre qui indique la température des gaz avant leur sortie.

L'air fourni par un gazomètre gradué est desséché par l'acide sulfurique.

L'appareil est placé dans une chambre maintenue dans la plus profonde obscurité.

On commence par un débit gazeux assez lent (trois litres à l'heure). Par augmentation progressive de la température, on arrive à celle où se produit l'inflammation.

On répète ensuite l'expérience avec le même débit, en ayant soin de se maintenir à peu près constamment à la température d'inflammation indiquée par l'essai précédent. Nous disons « à peu près » parce que chaque flamme correspond à un important dégagement de chaleur.

Nous poursuivons ainsi une série d'essais en augmentant progressivement le débit. Dans ces conditions, le seul facteur variable au cours d'un essai est le séjour des gaz dans l'enceinte chauffée. Par conséquent, quand le débit augmente, la vitesse de chauffe se trouve également augmentée, puisque le mélange gazeux est porté à la même température en un temps moindre (*).

On arrive ainsi au moment où le débit étant suffisamment rapide, on n'obtient plus d'inflammation spontanée.

Avec cet appareil, nous pouvions faire varier le débit de 2 à 30 litres à l'heure.

Ainsi que nous l'avons fait observer au début de ce travail, les températures et les vitesses limites obtenues ne sont valables que pour l'appareil utilisé. Aussi n'avons-nous pas effectué de mesures précises de la vitesse limite obtenue. Mais notre but, de voir si l'on parvient à une vitesse limite d'inflammation pour les hydrocarbures du deuxième groupe, et de connaître approximativement cette vitesse, a été atteint.

b. *Essais avec l'hexane.*

On effectue une première expérience avec un débit de 5 litres à l'heure, en élevant progressivement la température. Le barboteur contenant l'hexane est maintenu à 0°; le mélange gazeux ainsi obtenu renferme 6 p. 100 d'hexane en volume.

Vers 270°, nous observons une flamme bleu pâle, durant deux secondes environ, précédée et suivie d'une faible luminescence verdâtre. Il y a ensuite extinction complète pendant 25 à

(*) À titre d'indication, voici la durée moyenne de séjour du mélange gazeux dans le tube chauffé :
Avec un débit de 3 litres à l'heure, le gaz séjourne 3 minutes :

—	5	—	1 minute 48 secondes ;
—	7,5	—	1 minute 12 secondes ;
—	10	—	0 minute 54 secondes ;
—	15	—	0 minute 36 secondes ;
—	30	—	0 minute 18 secondes.

30 secondes, puis de nouveau une flamme. Ce phénomène se reproduit d'abord à intervalles de 20 à 25 secondes, mais la température s'élevant, il cesse à 290° et fait place à une luminescence continue. Selon Prettre cette luminescence doit durer jusqu'à la température de seconde inflammation, vers 600°.

A 320°, nous abaissons la température du four en réduisant sensiblement le courant de chauffe et, de 290° à 270°, nous observons mais en sens inverse, la même série de phénomènes.

Chaque flamme, de même que la luminescence continue, est accompagnée d'un dégagement de fumées blanches ayant l'odeur très caractéristique des peroxydes et de leurs produits de décomposition.

Si l'on mesure, au moyen d'un chronomètre, l'intervalle de temps qui s'écoule entre deux flammes consécutives, on constate que plus la température s'élève, plus cet intervalle diminue, jusqu'à s'annuler complètement au moment de l'obtention de la luminescence continue.

De même, au cours de l'augmentation de la température, l'intensité des flammes diminue progressivement, la première étant la plus vive.

Avec un débit de 10 litres à l'heure, on observe également des flammes entre 270° et 285°.

Avec 14 litres à l'heure, la zone des flammes s'étend de 278° à 285°.

Avec 15 litres à l'heure, nous n'observons plus de flammes; la luminescence continue apparaît à partir de 270°. Il en est de même pour un débit de 20 et de 30 litres à l'heure.

La même série d'expériences a été effectuée en maintenant l'hexane à 20°; ce qui correspond à une teneur de 16 p. 100 d'hexane, en volumes. Les résultats sont sensiblement identiques; la température d'apparition des flammes est abaissée de 2 ou 3°.

Nous sommes donc parvenus ainsi à déterminer une vitesse de chauffe limite d'inflammation spontanée. Avec un débit de 15 litres à l'heure, le mélange gazeux, quoique porté à la même température qu'avec un débit inférieur, ne s'enflamme plus spontanément. Les peroxydes se décomposent au fur et à mesure de leur formation, alors qu'avec un débit plus lent, il s'en accumule une certaine quantité qui, par sa décomposition en masse, provoquerait l'inflammation de l'hydrocarbure non oxydé.

Il n'y a également plus d'inflammation avec un débit lent,

5 litres-heure, par exemple, si l'on porte le four à une température suffisamment élevée (300° et au-dessus); comme dans le cas du débit rapide, la vitesse de chauffe est trop grande, les peroxydes se forment et se décomposent immédiatement, d'une façon continue, d'où la luminescence observée.

c. *Essais avec l'essence de pétrole.*

Afin de nous rendre compte de la généralité des phénomènes lumineux qui se produisent dans cet appareil, nous avons étudié, dans les mêmes conditions, l'oxydation d'une essence de pétrole très légère ($d = 0,695$). Les résultats exposés dans le tableau suivant sont sensiblement les mêmes que ceux obtenus avec l'hexane.

DÉBIT GAZEUX.	PHÉNOMÈNES OBSERVÉS.
3 litres-heure.....	Flammes de 285 à 300°.
5 —	— 280 à 295°.
7,5 —	— 275 à 300°.
10 —	— 275 à 288°.
13 —	Plus de flamme. Luminescence à 280°.
15 —	— —
30 —	— —

Nous avons ensuite mesuré les intervalles de temps séparant l'apparition de deux lueurs successives, en fonction de la température.

Voici une série de ces mesures pour un débit de 7,5 litres-heure.

TEMPÉRATURES.	INTERVALLE ENTRE LES FLAMMES.
280°.....	20 secondes.
283°.....	16 —
284°.....	14 3/5 ^{es} secondess.
286°.....	9 1/5° —
287°.....	9 secondes.
288°.....	7 3/5 ^{es} secondes.
289°.....	7 secondes.
291°.....	6 1/5° secondes.
292°.....	6 secondes.
293°.....	4 4/5 ^{es} secondes.
294°.....	4 2/5 ^{es} —
295°.....	4 secondes.
296°.....	4 —
297°.....	3 3/5 ^{es} secondes.
298°.....	3 1/5° —
299°.....	2 3/5 ^{es} —

Aux températures supérieures, on observe uniquement la luminescence continue.

On remarque donc que les lueurs sont d'autant plus fréquentes que la température est plus élevée. On observe en outre, que les lueurs sont moins vives à mesure que la température s'élève. Nous pensons que l'on peut expliquer ce fait ainsi : le débit restant le même, et l'intervalle entre les lueurs diminuant, il y a une quantité moindre de gaz réagissant et susceptible de s'enflammer.

Cet intervalle serait déterminé, à la fois, par le temps nécessaire à l'expulsion des gaz brûlés, à leur remplacement par du mélange frais, et par le temps que demande l'hydrocarbure pour s'oxyder. La durée de cette oxydation varie avec la température.

REMARQUE. — Les lueurs, même celles qui sont comparativement les plus vives, sont en réalité assez peu brillantes et demandent, pour être observées, une obscurité profonde (*).

Comme au cours des essais effectués dans l'obscurité avec l'appareil à volume constant, lorsque on arrive à la limite supérieure d'apparition des flammes, les radiations visibles émises ne sont pas beaucoup plus intenses que celles produites par la simple luminescence. Les observations que nous avons faites pendant ces deux séries d'essais nous portent à croire qu'entre les luminescences et les flammes il y a une filiation continue. Autrement dit, il n'y aurait pas une séparation nette entre ces deux phénomènes ; on passerait d'une façon insensible de la luminescence à la flamme.

Nous ne nous sommes appuyés, pour émettre cette hypothèse, que sur l'observation directe. Pour apporter une base expérimentale à cette manière de voir, il serait nécessaire d'effectuer des essais qui, par une voie indirecte (mesure des effets thermiques, et des variations de pression, analyse des produits de réaction) permettraient d'établir le rapport qui existe entre ces phénomènes lumineux et de les discriminer ; travail très important qui sortirait du cadre de notre sujet.

(*) A ce sujet, il convient de remarquer que les hydrocarbures étudiés ici ne donnent une flamme jaune brillante, par inflammation spontanée à la pression atmosphérique, que dans des limites très étroites de concentration. On sait, d'autre part, que la flamme de l'alcool éthylique brûlant à l'air libre est à peine visible en plein jour.

CHAPITRE IV.

Influence de la vitesse de chauffe.

Grâce aux expériences relatées dans les chapitres précédents, on peut mettre en relief les faits suivants :

Pour l'acétylène, l'amylène, l'alcool éthylique, la poussée explosive et les limites de concentration air-combustible subissant l'inflammation spontanée, augmentent avec la vitesse de chauffe. *Au-dessous* d'une certaine valeur de ce facteur, il n'y a plus d'inflammation spontanée (*).

Les combustibles d'un second groupe (hexane, essence de pétrole, etc.) ont leur poussée explosive diminuée quand la vitesse de chauffe s'accroît. *Au-dessus* d'une certaine vitesse, il n'y a plus d'inflammation spontanée.

Le cyclohexane est à peu près indifférent aux variations de ce facteur.

Nous remarquons également ceci : les hydrocarbures du premier groupe ont des températures moyennes d'inflammation spontanée sensiblement supérieures à 300°. Ce sont : 325° pour l'acétylène, 320° pour l'amylène et 365° pour l'alcool éthylique.

L'hexane et l'essence commerciale s'enflamment à des températures inférieures à 300°, respectivement 280 et 275°.

Le cyclohexane est intermédiaire entre ces deux groupes avec une température moyenne de 300°.

Il est à remarquer enfin que l'influence de la vitesse de chauffe n'est pas exactement semblable pour les combustibles d'un même groupe. Chacun d'eux possède une vitesse de chauffe limite d'inflammation spontanée (**) particulière.

L'acétylène, par exemple, ne subit plus d'inflammation spontanée, à la pression atmosphérique pour des vitesses inférieures à

(*) Il paraît probable que les carbures *non saturés* font partie du premier groupe, et que les carbures *saturés* entrent dans le second.

(**) Nous appelons « vitesse de chauffe limite d'inflammation spontanée » d'un combustible la vitesse d'échauffement *au-dessous* de laquelle ce corps cesse de s'enflammer spontanément, pour toute proportion air-combustible. Cette vitesse varie avec la pression. Ceci pour le premier groupe de carbures. Pour ceux du second groupe, il suffit de remplacer dans cette définition le terme « *au-dessous* » par *au-dessus*. Par abréviation, dans le cours du texte, nous disons simplement « vitesse limite ».

15° à la minute (*). Sous pression, jusqu'à deux atmosphères, la vitesse limite est de 12°5 à la minute. Cette vitesse diminue quand la pression augmente.

La vitesse limite de l'amyène, sous une pression initiale de deux atmosphères, est de 50° en six minutes, soit environ 8°5 à la minute.

L'alcool éthylique s'enflamme spontanément, avec de très aibles vitesses de chauffe, jusqu'à 3° par minute. Il est d'ailleurs bien évident qu'au point de vue chimique, on ne peut classer l'alcool dans le même groupe que l'acétylène et l'amyène, quoique l'action de la vitesse de chauffe soit la même pour ces trois combustibles.

Mondain-Monval et Quanquin (7) ont constaté que l'aldéhyde acétique chauffée avec de l'air dans la bombe se transforme en acide acétique et ne subit pas l'inflammation spontanée. L'alcool éthylique, dans les mêmes conditions, donne partiellement de l'aldéhyde. Avec un chauffage lent, ce dernier se transforme en acide acétique et presque tout l'alcool sinon la totalité est transformé avant d'avoir atteint sa température d'inflammation.

Avec un chauffage rapide, la transformation d'aldéhyde en acide n'a pas le temps de se produire, ou seulement en faible proportion, et il y a explosion.

Dans l'interprétation de nos résultats, nous mettrons donc l'alcool éthylique à part.

En résumé, lorsque des combustibles s'enflamment à température élevée (plus de 300°) l'augmentation de la vitesse de chauffe correspond à l'élargissement de la zone d'inflammation spontanée et à un accroissement de l'intensité des phénomènes physiques (élevations de pression et de température). De la valeur de ce facteur dépend la possibilité d'inflammation spontanée des mélanges air-carbure.

Inversement, pour les substances s'enflammant à une température plus basse (moins de 290°) l'accélération de la vitesse de chauffe diminue l'intensité des mêmes phénomènes.

On conçoit aisément l'importance du facteur vitesse, dans l'oxydation directe des hydrocarbures (**).

(*) Dans l'appareil à volume constant, les vitesses de chauffe sont mesurées entre 250 et 300° Dans la bombe, l'échauffement étant suffisamment régulier pendant toute la durée du chauffage jusqu'à 300°, on fait une moyenne générale, ou l'on pointe le temps tous les 50°.

(**) Il est bien connu, par ailleurs, que la vitesse de chauffe influe sur un grand nombre de réactions chimiques d'un ordre différent de celles que nous étudions, dans lesquelles intervient l'action de la chaleur.

Nous n'avons trouvé dans la littérature que peu d'indications sur ce sujet et aucune étude systématique. La plupart des auteurs travaillant sur l'oxydation des hydrocarbures avec une méthode particulière et un seul mode de chauffage, n'ont pas observé cette influence ou du moins ne l'ont que pressentie. Ceci explique des résultats en apparence contradictoires.

Ainsi Prettre (8), pour l'étude de l'oxydation des hydrocarbures, a établi un appareil à courant gazeux lent, dans lequel il observe l'inflammation spontanée à basse température (250° en moyenne) de différents hydrocarbures, en particulier du pentane et de l'hexane.

Mondain-Monval et Quanquin (7), étudiant l'oxydation des mêmes corps dans un appareil à circulation avec une vitesse de courant nettement supérieure, n'ont pas obtenu d'inflammation dans ces conditions. Prettre, sans tenir compte de l'influence du facteur vitesse, attribue ce résultat négatif à un défaut d'homogénéité du mélange.

En réalité, les résultats de ces trois auteurs sont parfaitement corrects; leur différence apparente s'explique si l'on tient compte de la vitesse de chauffe, utilisée par chacun d'eux.

Les carbures étudiés par ces auteurs se placent, en effet, dans le second groupe, pour lequel un chauffage rapide retarde, ou même empêche l'inflammation. Or, dans l'appareil de Prettre le mélange gazeux séjourne un temps relativement long (de 12 à 5 minutes pour le débit le plus rapide utilisé par l'auteur), tandis qu'il ne reste qu'une dizaine de secondes, dans l'appareil à circulation. On conçoit que l'on ne puisse comparer des appareils de fonctionnement si différents, ni obtenir, dans ces conditions, des résultats identiques; c'est ce qu'a montré notre appareil intermédiaire entre ces deux méthodes, employé pour l'oxydation continue de l'hexane.

Seul, à notre connaissance, Lewis (40) a signalé l'influence de la vitesse de chauffe, et l'a étudiée succinctement, au point de vue de son action sur la température de combustion, ou de décomposition rapide de quelques hydrocarbures oxydés directement par l'oxygène, l'amylène en particulier.

Cet auteur constate que, pour une certaine concentration oxygène-hydrocarbure, un chauffage plus rapide tend à élever la température d'ignition. Il suppose que le chauffage rapide laisse moins de temps à la réaction pour s'effectuer.

Les vitesses de chauffe adoptées par Lewis sont, pour la plupart, inférieures à celles de notre chauffage le plus lent. La vitesse de chauffe rapide dans ses expériences n'est que de 4 à 5° par minute. Cet auteur, ayant surtout en vue l'oxydation au point de vue chimique, n'a pas constaté la différence de l'effet de la vitesse de chauffe sur l'oxydation d'hydrocarbures divers, ni son action prépondérante sur les possibilités d'inflammation spontanée. Il ne donne d'ailleurs pas d'explication au sujet de cette influence.

Nous pensons que l'on peut admettre l'hypothèse suivante : au cours de l'oxydation des hydrocarbures du premier groupe (acétylène, amylène) dont la température d'inflammation est assez élevée, lorsque ceux-ci sont soumis à un chauffage lent, il ne s'y trouve à aucun moment, une quantité suffisante de peroxydes. Autrement dit : la formation et la décomposition des peroxydes s'échelonnent sur un temps relativement long car leur température de formation est éloignée de la température d'inflammation de l'hydrocarbure ; la chaleur dégagée se dissipe au fur et à mesure et n'est pas suffisante pour déterminer l'inflammation. Dans ce cas, on observe simplement une poussée de pression due à la décomposition rapide des produits d'oxydation, ou, si la concentration est trop riche en air ou en hydrocarbure, une baisse de pression caractérisant la formation de produits condensés. Si l'on poursuivait le chauffage, le mélange s'enflammerait, bien entendu, lorsqu'on arriverait à une plus haute température, voisine de 600°.

Pour les hydrocarbures du second groupe (hexane, essence de pétrole), les peroxydes se forment à une température relativement basse, proche de la température d'inflammation. Si le chauffage est assez rapide, on arrive à cette température avant qu'une grande quantité de peroxydes se soit formée. Il en résulte une poussée explosive moins forte. Nous avons vu, en effet, que l'explosion spontanée est plus forte du côté des concentrations plus riches en hydrocarbure que le mélange théorique. Dans ce cas, les peroxydes servent non seulement d'amorce à l'inflammation spontanée, mais, par leur décomposition violente, ils entrent en ligne de compte dans l'augmentation brusque de pression (*). Il apparaît donc, que la quantité de peroxydes joue un rôle important vis-à-vis de l'intensité de ces phénomènes.

(*) Ce fait a été confirmé par les expériences sur l'action de la température de préchauffage, dans la deuxième partie de ce travail. Nous verrons à ce moment que ce n'est pas seulement la pression qui devient plus forte, mais surtout la vitesse de combustion qui s'accroît considérablement.

Quand l'échauffement est encore plus rapide (cas de l'appareil à circulation) les peroxydes n'ont pas le temps de se former, ou du moins, seulement en quantité insulfisante (*). Il n'y a plus d'inflammation.

L'étude des luminescences confirme ces hypothèses. Nous avons vu, en effet, qu'une luminescence précède l'inflammation d'un carbure de premier groupe (acétylène, amylène). Ceci indiquerait donc qu'il y a, avant l'inflammation, formation et décomposition successive de peroxydes jusqu'à ce que le mélange soit porté à sa température de combustion.

Pour l'hexane et l'essence de pétrole, le chauffage étant relativement rapide, il n'y a pas de luminescence avant l'inflammation, c'est-à-dire que les peroxydes se décomposent dès leur formation, déterminant immédiatement l'explosion du mélange; dans ces conditions, il ne peut y avoir une grande quantité de peroxydes.

Cette différence d'effet de la vitesse de chauffe se ramène donc à une différence dans la température de formation des peroxydes, provenant de ce que chaque hydrocarbure a une température particulière de rupture de sa chaîne (**). Cette rupture libère les éléments nécessaires à la formation des peroxydes. La température à laquelle elle se produit est plus ou moins voisine du point d'inflammation du mélange.

D'autre part, Mason et Wheeler (27) poursuivant l'étude de la température d'inflammation du méthane, pensent que pour un mélange donné, cette valeur, définie par la température communiquée à l'ensemble des gaz par les parois de l'appareil, n'est pas identique à celle qui existe à l'endroit du mélange où la flamme apparaît. C'est-à-dire, dans le cas qui nous occupe, que la véritable température d'inflammation ne serait pas celle du mélange gazeux lue sur le thermomètre, mais celle qu'il y a au point de contact du gaz et du peroxyde qui se décompose, au moment de l'explosion. Cette température serait la même que celle du point d'ignition, à laquelle il faut porter le combustible pour déterminer sa combustion immédiate.

Le processus très complexe de cette inflammation est encore peu connu. Il aiderait certainement à l'explication du mécanisme intime de l'inflammation spontanée des hydrocarbures.

(*) On peut supposer que la transformation préalable de carbure saturé ou non saturé indiquée par Lewis (40) n'a pas le temps de s'effectuer. Il n'y aurait donc pas de formation de peroxydes, par conséquent pas d'inflammation à basse température.

(**) Les travaux de M^{lle} Estradère (9) confirment cette hypothèse. Cet auteur constate qu'il existe une zone de température de formation des peroxydes, zone qui varie avec chaque hydrocarbure.

DEUXIÈME PARTIE.

LE PRÉCHAUFFAGE ET LA POUSSÉE EXPLOSIVE.

Nous avons vu, dans la première partie de ce travail, l'influence de la vitesse de chauffe sur l'oxydation et l'inflammation spontanée de mélanges gazeux d'hydrocarbures et d'air. Nous nous sommes proposés ensuite d'étudier l'effet de la température de préchauffage sur l'inflammation par étincelle, des mêmes mélanges maintenus sous pression.

Partant d'un mélange gazeux de combustible et d'air, de concentration déterminée, on l'enflamme à l'aide d'une étincelle électrique à différentes températures, à partir de 100° , jusqu'à celle d'inflammation spontanée, propre au corps étudié, et on enregistre la poussée explosive.

Cette poussée effectue un travail qui varie considérablement avec la température à laquelle le mélange est porté, au moment de la mise à feu.

Cette deuxième partie de nos recherches avait également pour but de vérifier les hypothèses que nous avons formulées précédemment, au sujet de l'influence de la quantité de peroxydes sur la force des explosions.

CHAPITRE PREMIER.

Appareil et mode opératoire.

Il s'agit, pour ces essais, d'obtenir avant tout, une mesure assez précise et surtout fidèle, du maximum de pression produit par l'explosion.

Les manomètres enregistreurs système Bourdon ne répondent pas à ces conditions. Le principe de leur fonctionnement reposant sur l'élasticité d'un métal, ne peut donner aucune sécurité au point de vue de la fidélité de l'appareil, surtout dans le cas qui nous occupe, où il s'agit de brusques augmentations de pression passant presque instantanément de 10 à 70, 80 atmosphères, ou même davantage. Ce régime met, d'ailleurs, le manomètre rapidement hors d'usage.

Plusieurs essais effectués avec un semblable instrument ne nous ont pas, en effet, donné de résultats concordants. Nous avons

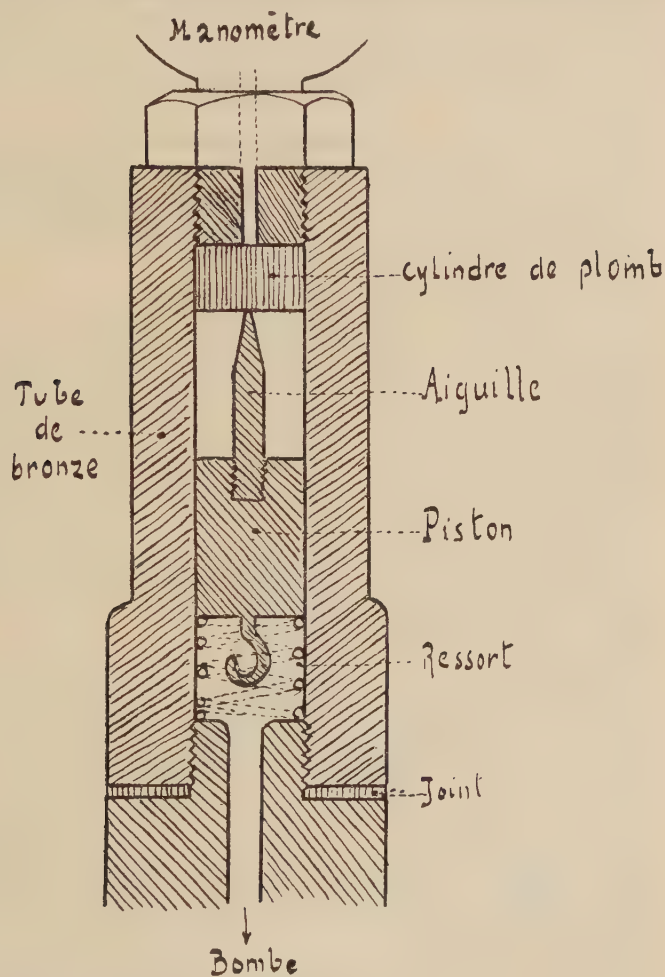


Fig. 18.

établi alors un appareil simple, robuste et indérégable qui a donné d'excellents résultats. C'est une adaptation du crusher et de l'appareil à empreintes.

Il se compose (fig. 18) d'un tube cylindrique de bronze à parois épaisses (8 mm.), d'un diamètre intérieur de 14 millimètres, dans lequel glisse à frottement doux, un petit piston en acier. Sur une des faces du piston se visse une tige d'acier dur, dont l'extrémité a la forme d'un tronc de cône dont le petit diamètre est de 1 millimètre. C'est, en somme, une grosse aiguille à pointe coupée (*).

Les deux extrémités du tube sont filetées intérieurement. Sur l'un des pas de vis se fixe un raccord de bronze qui permet de placer l'appareil sur la bombe d'acier à la place du manomètre. A l'autre extrémité du tube, on visse un manomètre gradué jusqu'à 50 kilogrammes.

Voici comment nous employons cet appareil :

Nous découpons à l'emporte-pièce une pastille de plomb, non écroui, d'un diamètre légèrement inférieur à celui du tube, et d'une épaisseur de 1 centimètre. Cette rondelle est placée dans le fond du tube, contre l'ouverture du manomètre. Au-dessus, on met le piston, de façon que la pointe de l'aiguille repose sur la surface de plomb. Un léger ressort maintient l'aiguille en contact avec le plomb. Le tout est vissé, et fortement serré sur le couvercle de la bombe, comme l'indique la figure. Nous procédons ensuite au remplissage et à la mise sous pression, comme pour les expériences décrites dans la première partie de ce travail, puis on commence le chauffage.

Le manomètre ne sert qu'à indiquer la pression initiale, et la pression avant la mise à feu. Au moment de l'explosion, la pastille de plomb s'applique fortement sur l'orifice du manomètre, l'obstrue, et lui évite ainsi le choc, partiellement au moins.

La mise à feu est provoquée par une bougie d'automobile, reliée à une bobine alimentée sous 6 volts. Un frotteur établit le contact entre la bougie et le système d'allumage, sans que l'on ait besoin d'arrêter la rotation de la bombe.

La poussée explosive agit sur le piston et enfonce plus ou moins l'aiguille dans le plomb.

Le contact entre le piston et les parois du tube n'étant pas absolument étanche, la pression est équilibrée de part et d'autre au

(*) Cette forme de l'aiguille a deux avantages : 1° elle facilite la mise au point sur le fond de l'empreinte au moment de la mesure ; 2° elle évite les enfoncements trop importants qui iraient jusqu'à la perforation complète de la rondelle de plomb avec les fortes explosions.

cours du remplissage et du chauffage. Ceci a l'avantage d'éviter l'enregistrement des pressions statiques. Seul le choc de l'explosion produit l'enfoncement. Cet appareil mesure donc plutôt la vitesse de combustion du mélange que la pression explosive.

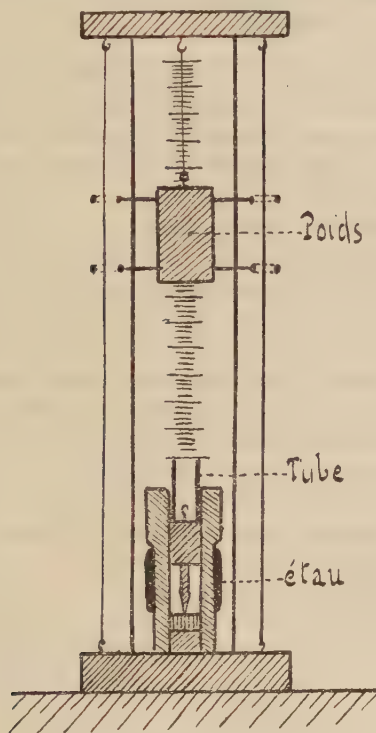


Fig. 19.

L'enfoncement est mesuré soit avec un microscope métallographique de Le Chatelier, soit avec un microscope ordinaire, muni d'un dispositif d'éclairage axial. La vis micrométrique est divisée en quinze parties égales; chaque tour correspond à un déplacement en hauteur de 0 mm. 75. Nous obtenons ainsi une précision de 5 centièmes de millimètre. Elle est suffisante dans le cas qui nous occupe, car nous n'avons pas l'intention d'effectuer des mesures absolues, mais seulement d'obtenir des résultats comparatifs. Ce but a été atteint de façon très satisfaisante.

Nous notons les mesures d'enfoncement en millimètres et centièmes de millimètre.

Les enfoncements extrêmes obtenus varient de 0 tour, 4 à 10 tours lus sur la vis micrométrique, soit de 0 mm. 20 à 8 millimètres (*) selon le mélange gazeux étudié, la concentration et la température de préchauffage.

Étalonnage de l'appareil. — Avant de procéder aux expériences avec les combustibles, il s'agissait d'étudier l'allure de l'accroissement des enfoncements, en fonction du travail exercé sur le piston. A cet effet, nous avons effectué un étalonnage par la chute d'un poids connu, de différentes hauteurs, sur le piston, et en mesurant les enfoncements ainsi obtenus.

L'appareil établi dans ce but (fig. 19) se compose essentiellement d'un poids de 630 grammes, tombant en chute libre sur un tube qui repose lui-même sur la face du piston opposée à l'aiguille. Le poids est suspendu à une hauteur déterminée par un fil, que l'on brûle au moment de la mesure. De larges anneaux fixés au poids, dans lesquels passent deux fils verticaux, empêchent celui-ci de tomber après le choc. Au cours de la chute, il n'y a pas de frottement entre ces anneaux et les fils.

Les hauteurs de chute essayées, varient de 5 à 40 centimètres. Pour chaque hauteur, nous effectuons plusieurs mesures. Les résultats présentent un accord satisfaisant. Voici le tableau des enfoncements exprimés en millimètres.

HAUTEUR DE CHUTE. centimètres.	ENFONCEMENT DANS LE PLOMB.	
	1 ^{er} essai.	2 ^e essai.
5.....	1,25	1,20
10.....	2,05	2,00
15.....	2,35	2,25
20.....	2,65	2,80
22.....	3,00	„
25.....	3,35	3,25
30.....	3,75	3,65
40.....	4,30	„

La courbe des enfoncements en fonction de la hauteur de

(*) Les enfoncements supérieurs à 7 mm. 50, ne sont plus mesurables avec précision, la rondelle de plomb étant presque totalement perforée et le déplacement de la vis micrométrique étant limité à cette hauteur.

chute (fig. 20) est régulière. Son allure doit être fonction de la forme de l'aiguille et du plomb employé (*).

Nous pensons que l'on peut comparer, par les enfoncements, le travail produit, soit par la chute du poids, soit par l'explosion d'un mélange combustible. L'appareil enregistreur étant le même dans les deux cas, on peut supposer que le même enfoncement

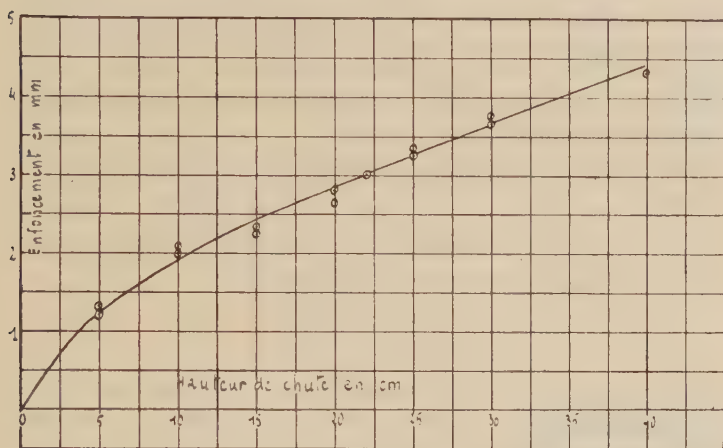


Fig. 20.

correspond à un même travail. Par conséquent, si un enfoncement, donné par la chute du poids d'une hauteur connue, correspond à un certain travail, l'explosion qui a produit un même enfoncement a effectué un travail égal à celui de la chute du poids.

En résumé, on peut dire que tout se passe comme si la chute d'un poids et l'explosion qui ont produit un même enfoncement effectuent un égal travail.

On peut, d'autre part, calculer le travail de la chute du poids, par la formule :

$$T = M g h$$

(*) Au cours de tous nos essais, nous nous sommes toujours servis de plomb provenant d'un même échantillon.

CHAPITRE II.

Préchauffage et poussée explosive de divers combustibles.

Pour un combustible déterminé, nous effectuons plusieurs séries d'essais. Chacune d'elles comporte l'inflammation de mélanges de même concentration à des températures croissantes, jusqu'à l'inflammation spontanée. Nous traçons une courbe en fonction des enfoncements (ordonnées) et des températures de préchauffage (abscisses).

Pour chaque combustible, nous étudions au moins deux concentrations :

- 1° Une concentration proche du mélange théorique;
- 2° Une concentration riche en hydrocarbure.

ESSAIS AVEC L'HEXANE.

Nous envisageons trois concentrations; successivement 2,4 p. 100 d'hexane (en volume), 2,7 p. 100 et 3,9 p. 100, avec une pression initiale de 5 kilogrammes d'air.

La vitesse de chauffe est d'environ 7° à la minute. Voici le tableau des résultats obtenus.

TEMPÉRATURE DE PRÉCHAUFFAGE.		ENFONCEMENTS.
C ⁶ H ¹⁴ : 2,4 p. 100.....	100°	1,45
	150°	1,75
	200°	1,95
	210°	2,15
	220°	2,50
	234° inflammation spontanée	7,50
C ⁶ H ¹⁴ : 2,7 p. 100.....	100°	1,50
	150°	1,60
	200°	1,70
	220°	1,90
	231° inflammation spontanée	7,50
C ⁶ H ¹⁴ : 3,9 p. 100.....	130°	0,20
	175°	0,20
	200°	0,25
	210°	0,45
	220°	1,30
	228° inflammation spontanée	5,75

Sur les courbes (fig. 21) où sont portés ces résultats, on observe un changement d'allure très important de la poussée explosive, changement qui se manifeste à partir de 200°. Il ne peut être

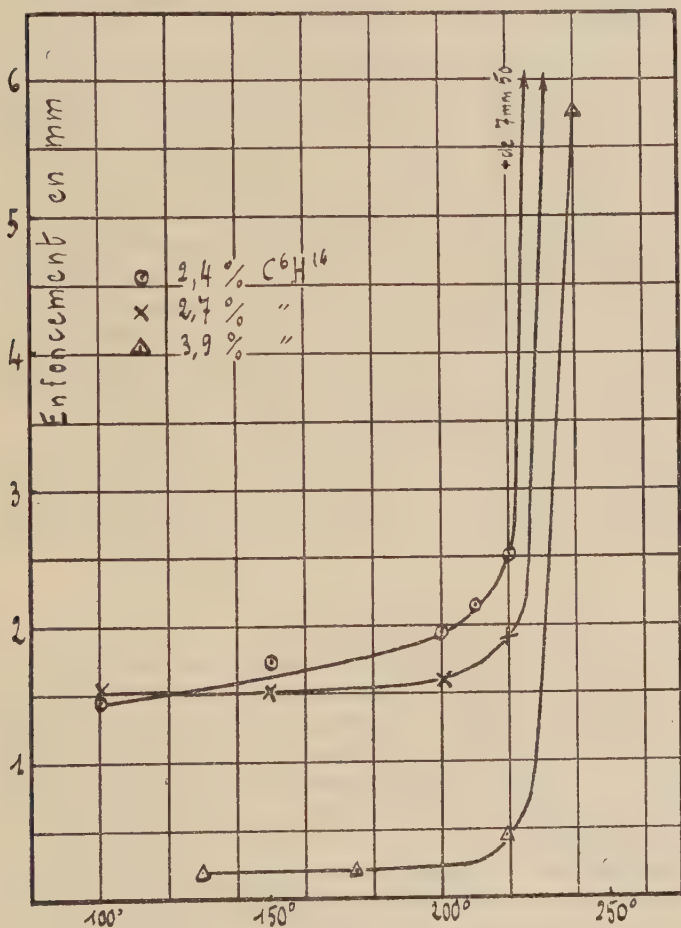


Fig. 21.

dû, bien évidemment, à la simple augmentation de la pression par la température au moment de la mise à feu. Cet accroissement considérable du travail effectué pour une même concentration, en fonction de la température de préchauffage, doit être attribuée

aux produits formés au cours de l'échauffement. Ces produits, comme nous l'avons vu, dans la première partie de ce travail, et en accord avec de nombreux chercheurs déjà cités, sont des peroxydes. L'inflammation est normale tant qu'ils ne se forment pas, c'est-à-dire au-dessous de 200° pour l'hexane. Vers 210° - 215° , il y en a une petite quantité qui suffit déjà à modifier considérablement l'allure de l'explosion. Quand ils sont en quantité suffisante pour déterminer l'inflammation spontanée, l'explosion est très violente, produisant des enfoncements huit à dix fois plus considérables qu'aux températures inférieures.

Nous constatons également que plus la teneur en hydrocarbure est élevée, plus le changement d'allure de la courbe est accusé. Ceci, bien entendu, tant que l'on reste au voisinage du mélange théorique. Au-dessous de la température de formation des peroxydes, la poussée explosive d'un mélange riche en hydrocarbure est très faible. A partir de 200° , les peroxydes se forment en quantité presque aussi importante qu'avec le mélange théorique ; on obtient donc des enfoncements à peu près identiques.

Quand la teneur en carbure devient très élevée, la poussée explosive de l'inflammation spontanée est très faible, et finit par être presque nulle dans la zone de poussée de pression sans flamme.

ESSAIS DIVERS.

Au point de vue de la combustion dans les moteurs à explosion, il nous a paru intéressant d'effectuer les mêmes essais avec l'essence de pétrole. Nous ne les détaillons pas ici, car ils ont donné des résultats en tous points comparables à ceux de l'hexane. On remarque cette analogie sur la courbe (fig. 22) que nous donnons, obtenue avec une concentration de 0 cc. 5 d'essence, chauffée avec 5 kilogrammes d'air.

Pour avoir une confirmation de l'explication que nous venons de donner au sujet de l'influence des peroxydes, nous avons étudié par la même méthode un hydrocarbure ne subissant pas l'inflammation spontanée, tel que le benzène.

Avec cette substance, nous avons obtenu une série de points sensiblement alignés sur une droite. Nous n'avons pas observé, jusqu'à 320° , de changement d'allure de la courbe, comme dans les cas précédents (fig. 22).

Les points obtenus ont quelque irrégularité qui serait due à une combustion plus ou moins complète du benzène, comme

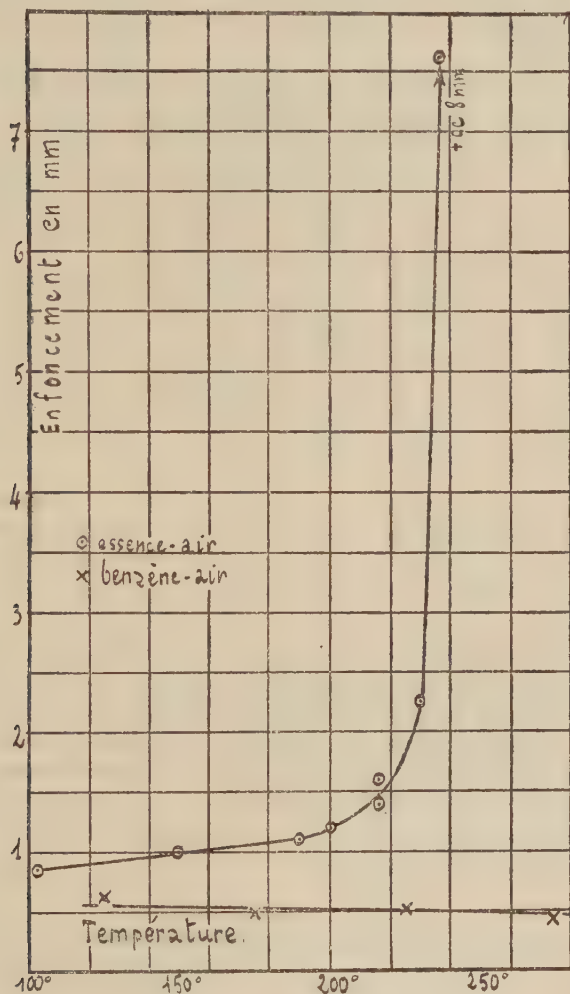


Fig. 22.

le fait a été constaté en calorimétrie par de nombreux auteurs, en particulier par Richards (41).

Quoiqu'il en soit, on constate qu'un hydrocarbure qui ne forme pas de peroxydes, ne donne pas lieu à un changement d'allure de la poussée explosive, en fonction de la température de préchauffage, dans les limites de température que nous nous sommes fixés.

Les expériences précédentes avec l'hexane, l'essence de pétrole et le benzène, confirment les hypothèses que nous avons formulées à propos de l'influence de la vitesse de chauffe, à savoir que : la teneur en peroxydes d'un mélange détonant influe sur l'allure de la poussée explosive. Par conséquent, la vitesse de chauffe qui laisse plus ou moins de temps aux peroxydes pour se former, doit avoir une grande importance.

Pour vérifier ce dernier point, il suffisait de refaire les essais précédents avec un chauffage plus rapide. Dans le cas d'un carbure du deuxième groupe (hexane, essence de pétrole), si nous amenons le mélange gazeux à la température où nous voulons l'enflammer en un temps moitié moindre, par exemple, la poussée explosive doit être moins violente. C'est ce que l'expérience a confirmé.

3,9 p. 100 d'hexane sous une pression de 5 kilogrammes, soumis à un chauffage de $11^{\circ}5$ à la minute, s'enflamme spontanément à 225° et produit un enfoncement de 4 mm. 50 alors qu'avec le chauffage de 7° par minute, l'enfoncement était de 5 mm. 75.

Pour un chauffage de 14° à la minute, on obtient un enfoncement de 4 mm. 00 avec la même concentration. La différence, on le voit est moins marquée que dans l'appareil à volume constant. Mais il faut tenir compte du fait qu'avec la bombe, la vitesse ne varie que du simple au double, alors que dans l'appareil précédent, elle passe de 10 à 45° à la minute, soit une variation de 1 à 4. Pratiquement, nous ne pouvons guère dépasser, avec la bombe, la vitesse de 14° à la minute.

ESSAIS AVEC DES MÉLANGES : HEXANE-ALCOOL, HEXANE-BENZÈNE.

L'essence de tourisme actuellement employée pour l'automobile est composée d'un mélange d'essence et d'alcool éthylique, dont les proportions varient avec les désignations, mais où le premier de ces constituants domine toujours nettement. Nous avons voulu voir comment se comporte un combustible de ce genre, sa ten-

dance au choc, et comparer ses résultats avec ceux que donne l'hydrocarbure pur. Nous avons étudié également un mélange analogue aux « supercarburants » formés d'essence et de benzène.

Vue l'analogie des résultats obtenus précédemment avec l'essence de pétrole et l'hexane, nous avons employé ce dernier hydrocarbure plus défini, dans nos mélanges. Nous avons donc étudié un combustible composé de 80 p. 100 d'hexane et 20 p. 100 d'alcool éthylique (en volume) et un autre à 80 p. 100 d'hexane et 20 p. 100 de benzène.

Voici les résultats obtenus :

$C^3H^{14} - C^2H^5OH$: 2,4 p. 100, 5 kilogrammes d'air.

TEMPÉRATURE DE PRÉCHAUFFAGE.

ENFONCEMENTS.

150°.....	0,55
200°.....	0,85
220°.....	1,75
243° inflammation spontanée.....	7,50

$C^6H^{14} - C^6H^6$: 2,4 p. 100, 5 kilogrammes d'air.

TEMPÉRATURE DE PRÉCHAUFFAGE.

ENFONCEMENTS.

150°.....	0,25
210°.....	1,30
230°.....	2,75
237° inflammation spontanée.....	7,50

Nous constatons qu'au-dessous de la température de formation des peroxydes (200°), l'explosion produit un enfoncement moindre, à concentration égale, que l'hexane pur. Par contre, l'explosion spontanée est comparable par l'enfoncement. Seule la température à laquelle elle se produit (234° pour l'hexane pur) est retardée de 3 à 4° par le benzène et de 8 à 10° par l'alcool éthylique (fig. 23) [*].

Ce résultat peut paraître étonnant, puisque l'alcool éthylique seul s'enflamme spontanément au-dessous de 300°, dans la bombe, alors que le benzène ne s'enflamme pas lui-même à cette température. Le même fait a été constaté par Bonnier (42) avec des méthodes différentes.

Nous pensons que ceci peut s'expliquer par l'absence de réactivité du benzène au-dessous de 300°. Cette inertie fait que le

(*) Sur la figure 23, la courbe marquée par les signes x est celle du mélange hexane-benzène. Les signes o représentent le mélange hexane-alcool.

benzène n'intervient pas, ou à peine, dans les réactions de l'hydrocarbure facilement oxydable. L'inflammation de celui-ci provoque également celle du benzène.

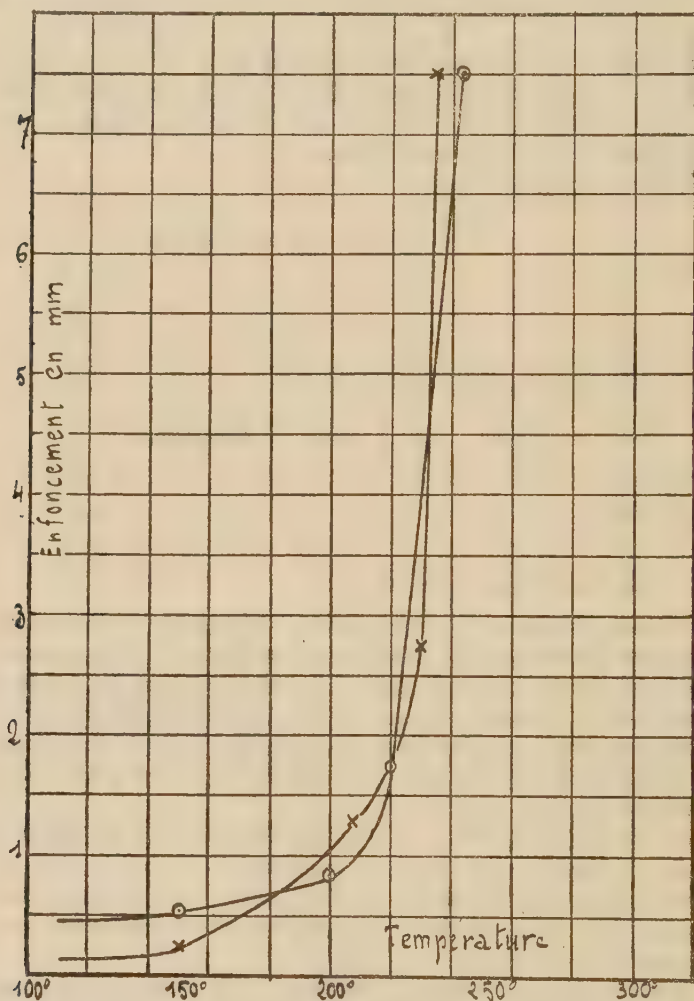


Fig. 23.

Il n'en est pas de même pour l'alcool éthylique qui se transforme déjà au-dessous de 200° et modifie la réaction d'oxydation.

CONCLUSION.

Des expériences effectuées dans la deuxième partie de ce travail, nous pouvons tirer les conclusions suivantes :

1° La formation des peroxydes modifie considérablement l'allure des explosions d'un mélange gazeux d'hydrocarbure et d'air, enflammé par une étincelle.

Plus la quantité de peroxydes est importante, plus la poussée explosive est violente. Il ne s'ensuit pas, au point de vue pratique, que l'augmentation de la force de l'explosion corresponde à une augmentation du travail utile. Bien au contraire, cette modification qui se traduit, non par une élévation de pression, mais par une accélération considérable de la vitesse de combustion, est tout à fait nuisible au fonctionnement des moteurs à explosion dans lesquels elle se produit ;

2° Cette production de peroxydes est en relation étroite avec la température de préchauffage et avec la vitesse de chauffe.

Une autre conclusion pratique de ces essais, est que l'on peut avoir production du choc, dans un moteur à explosion, même quand le mélange est enflammé normalement par l'étincelle. C'est, très vraisemblablement, ce phénomène qui se produit dans un moteur qui « cogne ». Dans ce cas, l'explosion, quoique moins violente qu'avec l'inflammation spontanée, a une allure bien différente de l'inflammation normale et ne correspond pas au régime de marche du moteur.

Les pistons, au lieu de subir une propulsion relativement lente (10 mètres à la seconde, d'après Egerton et Gate) peuvent recevoir un choc violent et bref avant même d'avoir atteint la fin de la course de compression. Il semble cependant plus probable de supposer qu'ils ne subissent ce choc que vers la fin de la course d'explosion.

Le cognage peut être dû à un refroidissement défectueux des cylindres ; un échauffement anormal détermine la formation de peroxydes, en quantité trop faible pour déterminer l'inflammation spontanée, mais suffisante pour modifier la vitesse de propagation de la flamme. Une trop forte compression aurait le même résultat. Nous supposons ici que l'inflammation des gaz du moteur chaud est provoquée par l'étincelle de la bougie. Il est bien évident que

si l'état et la température du cylindre sont tels qu'il se produise l'inflammation spontanée, le choc apparaîtra dans le moteur comme dans la bombe. Cependant, en tenant compte de nos observations sur la vitesse de chauffe, nous ne pensons pas qu'un carbure du deuxième groupe, tel que l'essence, qui ne peut s'enflammer avec un chauffage rapide, soit susceptible d'inflammation spontanée, dans un moteur. A moins qu'il ne soit porté à sa température de seconde inflammation (plus de 500°) ce qui est peu probable (*).

En résumé, cette seconde partie de notre travail a confirmé les hypothèses que nous avons formulées sur l'influence de la vitesse de chauffe, et mis en évidence l'effet du préchauffage.

L'appareil employé, quoique n'étant pas un appareil de mesures de précision, s'est révélé très pratique, et pourrait être appliqué à d'autres séries d'expériences.

Il a l'avantage de mettre directement en évidence par un effet mécanique, ce qui se passe dans les cylindres d'un moteur à explosion, et le travail fourni, par la combustion, à différentes températures des mélanges gazeux d'hydrocarbure et d'air.

CONCLUSION.

La première partie du présent travail nous a amené à la connaissance précise d'un fait nouveau : l'importante action qu'exerce la vitesse de chauffe sur l'oxydation directe de mélanges gazeux de combustibles et d'air.

L'influence de ce facteur a été mise en évidence et étudiée pour des carbures non saturés, l'acétylène et l'amylène, et différents combustibles, tels que l'hexane, le cyclohexane, l'essence de pétrole et l'alcool éthylique.

A la suite de nos expériences sur ces différents corps, soit à la pression atmosphérique, soit sous pression, nous avons été conduit à la notion de « vitesse de chauffe limite d'inflammation spontanée » et nous avons divisé les combustibles étudiés en deux groupes, selon l'action qu'exerce sur eux la vitesse d'échauffement.

Le premier groupe comprend l'acétylène, l'amylène et l'alcool

(*) Cependant, d'après Withrow et Boyd (20), il y aurait dans certains cas, auto-inflammation du mélange gazeux dans la partie la plus éloignée du point d'allumage, avant que le front de flamme l'ait atteinte. Dans ce cas, il faudrait envisager l'hypothèse de la deuxième inflammation.

éthylque, dont les poussées explosives et les limites de concentration subissant l'inflammation spontanée augmentent avec ce facteur. En outre, *au-dessous* d'une certaine valeur de la vitesse de chauffe, il n'y a plus d'inflammation spontanée.

Les carbures du deuxième groupe (hexane, essence de pétrole) ont leurs poussées explosives diminuées quand la vitesse de chauffe s'accroît. D'autre part, *au-dessus* d'une certaine vitesse de chauffe il n'y a plus d'inflammation spontanée.

Il nous apparaît comme infiniment probable que les hydrocarbures non saturés se rangent dans le premier groupe, et les carbures saturés dans le second. Néanmoins, nos essais, forcément limités, n'ont pu porter sur un nombre suffisant de substances, pour que nous puissions affirmer l'exactitude rigoureuse de cette généralisation.

Les essais effectués par plusieurs méthodes nous ont, en outre, fait admettre l'hypothèse suivante : la différence d'effet de la vitesse de chauffe sur les divers groupes d'hydrocarbures, se ramène à une différence de la température de formation de produits d'oxydation, les peroxydes d'alcoyls, dont l'action est prépondérante sur les possibilités d'inflammation spontanée.

Dans la deuxième partie de notre travail, nous avons étudié l'action de ces peroxydes sur les poussées explosives de mélanges gazeux combustibles.

Dans ce but, nous avons employé un appareil qui enregistre directement l'effet mécanique produit par l'explosion de mélanges air-hexane et air-essence, chauffés à différentes températures et enflammés, soit par étincelle, soit spontanément. Nous avons constaté que cet effet mécanique varie considérablement avec la température à laquelle le mélange gazeux est porté au moment précis de l'inflammation. A la température où commencent à apparaître les peroxydes, se manifeste une augmentation très nette du travail effectué.

Plus la température s'élève, plus ce dernier devient important. L'inflammation spontanée correspond à un travail maximum (par rapport à la concentration étudiée). La variation de la vitesse de chauffe, en laissant plus ou moins de temps aux peroxydes pour se former, modifie donc simultanément l'allure de la poussée explosive.

Nous avons constaté que la présence des peroxydes augmente considérablement la vitesse de combustion du mélange, ce que

l'on peut interpréter en supposant que ces substances doivent déterminer la formation de l'onde explosive.

Ces phénomènes présentent une parfaite analogie avec ceux que l'on observe dans un moteur à explosion subissant le « cognage ». Un échauffement anormal provoque la formation de peroxydes dont la présence, au moment de l'inflammation par l'étincelle, augmente la vitesse de combustion dans des proportions telles que l'explosion du mélange prend l'allure d'une « détonation ».

Bibliographie.

- (1) W. A. BONE et R. V. WHEELER. — *J. Chem. Soc.*, 81, 535, 1902.
W. A. BONE et R. V. WHEELER. — *J. Chem. Soc.*, 83, 1075, 1903.
W. A. BONE et W. E. STOCKING. — *J. Chem. Soc.*, 85, 693, 1904.
W. A. BONE et J. DRUGMAN. — *J. Chem. Soc.*, 89, 667, 1906.
W. A. BONE, DRUGMAN et ANDREW. — *J. Chem. Soc.*, 89, 1614, 1906
- (2) Ch. MOUREU, DUPRAISSE et CHAUX. — *C. R.*, 184, 413, 1927; *Chimie et Industrie*, 17, 531, 1927.
- (3) H. CALLENDAR. — *Engineering*, 123, 147, 182 et 210, 1927.
- (4) BERL, HEIZE et WINNACKER. — *Zeit. Phys. Chem.*, 4, 139, 1928.
- (5) J. C. POPE, F. J. DYKSTRA et G. EDGAR. — *Amer. Chem. Soc.*, 51, 1875, 1929.
- (6) DUMANOIS et MONDAIN-MONVAL. — *Bull. Soc. Ind. Mulhouse*, 95, 243, 1929; et *Ann. Comb. liq.*, 3, 761, 1928.
- (7) MONDAIN-MONVAL et QUANQUIN. — *Ann. Comb. liq.*, 2, 307, 1930; et *Ann. Chimie*, 15, 309, 1931.
- (8) PRETTRE. — Thèse, Paris 1931.
- (9) S. ESTRADÈRE. — Recherches sur oxyd. carbures d'hydrogène, *Pub. Scient. et techn. Minist. de l'Air*, 1934.
- (10) J. S. LEWIS. — *J. Chem. Soc.*, 759, 1929.
- (11) DELÉPINE. — *Eng. Intern. Cong. appl. Chem.*, 25, 1912.
- (12) G. B. KISTIAKOWSKY et S. LENHER. — *Amer. Chem. Soc.*, 4837, 1930.
- (13) BERTHELOT et VIELLE. — *C. R.*, 18, 1881.
- (14) MALLARD et LE CHATELIER. — *C. R.*, 93, 145, 1881; et *Ann. Min.* VIII, 4, 274, 1883.
- (15) H. B. DIXON. — *Phil. Trans. Roy. Soc.*, 184A, 97, 1893; A 200, 315, 1903.
- (16) R. N. PEASE. — *Amer. Chem. Soc.*, 3905, 1930.
- (17) LAFFITTE. — *Ann. Phys. (X)*, 4, 639, 1925.
- (18) A. C. EGERTON et S. F. GATES. — *Proc. Roy. Soc.*, A 116, 516, 1927.
- (19) A. C. EGERTON et S. F. GATES. — *Proc. Roy. Soc.*, 114, 244, 1927.
- (20) L. WITTHROW et T. A. BOYD. — *Ind. and Eng. Chem.*, 539, 1931.
- (21) DUCHÈNE. — Étude de la combust. des mél. gazeux : *Pub. scient. et techn. minist. de l'Air*, 1932.
- (22) DIXON. — *J. Chem. Soc.*, 99, 1911.
- (23) DUMANOIS et MONDAIN-MONVAL. — *C. R.*, 192, 1158, 1931.
- (24) R. SPENCE. — *J. Chem. Soc.*, 686, 1932.

- (25) W. A. BONE et G. W. ANDREW. — *J. Chem. Soc.*, **87**, 1232, 1905.
 - (26) J. S. LEWIS. — *J. Chem. Soc.*, **58**, 74, 1930.
 - (27) W. MASON et R. V. WHEELER. — *J. Chem. Soc.*, **121**, 2079, 1922.
 - (28) P. SCHLAPFER et BRUNNER. — *Helvet. Chem. Acta*, **13**, 1125, 1930.
 - (29) W. RIMARKI et M. KONSCHAK. — *Acetyl. Wiss. Ind.*, **33**, 97, 101, 1930.
 - (30) *Gaz. u. Wasserfab.*, 313-9, 343-8, 369-72, 392-7, 1930.
 - (31) BERTHELOT. — *Les carbures d'hydrogène*, t. II, p. 12.
 - (32) W. A. BONE. — *J. Roy. Soc. Art.* **82**, 550, 571, 1933.
 - (33) DUMANOIS. — *C. R.*, **196**, 292, 1928.
 - (34) PRETTRE. — *Bull. Soc. Chim.*, **51**, 1132, 1932.
 - (35) R. LIVINGSTONE. — *Amer. Chem. Soc.*, **3909**, 1931.
 - (36) E. W. J. MARDLES. — *Trans. Farad. Soc.*, **27**, 685, 721, 1931.
 - (37) W. E. GARNER et S. W. SAUNDER. — *J. Chem. Soc.*, **1634**, 1924; **77**, 1925.
 - (38) E. BRINER et R. WUNENBURGER. — *Helvet. Chem. Acta*, **786**, 1929.
 - (39) BERTHELOT. — *Ann. Chimie*, **123**, 211, 1862; **6**, 211, 1868; *Bull.*, **7**, 308, 1867.
 - (40) J. S. LEWIS. — *J. Chem. Soc.*, **131**, 1555, 1927; **58**, 74, 1930.
 - (41) RICHARDS. — *Amer. Chem. Soc.*, **32**, 268, 298, 1910.
 - (42) C. BONNIER. — *Ann. Off. Comb. liq.*, **46**, 1934.
 - (43) R. SPENCE et G. B. KISTIAKOWSKY. — *Amer. Chem. Soc.*, **4837**, 1930.
-

